

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

001627509

WPI Acc No: 1976-61939X/197633

Insecticidal and fungicidal cyclohexadienone derivs. - e.g.
2,6-dibromo-4-methoxy-4-methyl-2,5,-cyclohexadiene (BE020876)

Patent Assignee: MAY & BAKER LTD (MAYB)

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2603864	A	19760805				197633 B
BE 838196	A	19760802				197634
NL 7601034	A	19760805				197634
BR 7600636	A	19760831				197644
DK 7600419	A	19761004				197644
JP 51105038	A	19760917				197644
FR 2298950	A	19761001				197649

Priority Applications (No Type Date): GB 754622 A 19750203

Abstract (Basic): DE 2603864 A

Insects and fungi are controlled by application of ≥ 1 cyclohexadiene deriv. of formula (I) to a locus affected by insects or fungi: (where R1 is 1-6C alkyl; R2 is Cl, OH, 1-6C alkyl, 1-6C alkoxy or -OCOR3; R3 is 1-6C alkyl; and X1 and X2 are Cl or Br when R1 is 1-6C alkyl and R2 is Cl, OH, 1-6C alkoxy or -OCOR3, or X1 and X2 are both Cl or both Br when R1 and R2 are both 1-6C alkyl), e.g. 2,6-dibromo-4-methoxy-4-methyl-2,5-cyclohexadienone, together with diluents which are compatible with (I) and which are suitable for use in such compsns.

Derwent Class: C03; D22; E15; F06; P34

International Patent Class (Additional): A01N-009/24; A61L-013/00; C07C-029/48; C07C-049/48; C07C-069/02

特許庁長官
1975年2月13日
4622/1975
イギリス国



⑩ 日本国特許庁
公開特許公報

特許 願 (特許法第3条第1項第1号の規定による特許出願)

昭和51年2月2日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 発明の名称

シクロヘキサジエン誘導体

2. 特許請求の範囲に記載された発明の概

16

3. 発明者

住所 イギリス国ロンドン、イー・J・サウスウッド
フオード、グローブビル27番

氏名 アラン・ピーター・レフトウィング (外/名)

4. 特許出願人

住所 イギリス国エセックス州ダグナム (当地なし)

名称 ノイ・アンド・ベーカー・リミテッド

代表者 デイ・エイ・バード

国籍 イギリス国

5. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地 (相互第一ビル)
電話 (267) 2022

氏名 (0266) 山下 隆

①特開昭 51-105038

③公開日 昭51.(1976)9.17

②特願昭 51-10231

②出願日 昭51.(1976)2.2

審査請求 未請求 (全41頁)

庁内整理番号 6667 49
7118 43 6516 49
6977 49
6667 49

⑤日本分類

16 C852
30 F351
30 F922
30 F91
30 F8

⑤ Int.Cl²

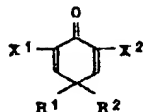
C07C 49/48
A01N 7/04
A01N 9/00
A01N 17/00

明 細 書

1. 発明の名称 シクロヘキサジエン誘導体

2. 特許請求の範囲

1. 殺昆虫作用または殺菌作用上有効な量の一般式



〔式中R¹は1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を被わし、R²は塩素原子、水酸基、1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基-OOOR⁵(ここでR⁵は1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を被わす)を被わし、X¹およびX²は同じであるかまたは異なっており、各々はR¹が1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状ま

たは分枝鎖状のアルキル基を被わしそしてR²が塩素原子、水酸基、前述の定数を有するアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基を被わす場合には塩素原子または酸素原子を被わすかまたはX¹およびX²は同じであり、各々はR¹およびR²が各々1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を被わす場合には塩素原子または酸素原子を被わす)で被わされるシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種を昆虫または菌類の蔓延する場所に適用することからなる昆虫および菌類の抑制方法。

2. 上記1に記載の一般式で被わされるシクロヘキサジエン誘導体が式中R²が塩素原子を被わす化合物以外のものである上記1による昆虫の抑制法。
3. 用いられるシクロヘキサジエン誘導体が上記1に記載の一般式においてX¹およびX²が同一で各々が塩素原子または酸素原子を被わし、R¹がメチル基、エチル基、プロピル基または

イソプロピル基を置き換えてR²が塩素原子、水酸基、メチル基、メトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、アセトキシ基またはヘキサノイルオキシ基を置き換える化合物である上記/による昆虫の抑制方法。

4. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が
2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジ

エノン、2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび2,6-ジプロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンのうちの少なくとも1つである上記/による昆虫の抑制方法。

5. 昆虫が鞘翅目類(Coleoptera)、双翅目類(Diptera)、鱗翅目類(Lepidoptera)および半翅目類(Hemiptera)のうちの少なくとも1種である上記/〜4のいずれかによる方法。

6. 昆虫がハムシ類(Diabrotica spp.)、ゾウムシ類(Anthonomus spp.)、コクゾウ類(Sitophilus spp.)、蚊類(Anopheles spp.)、アエダス種(Aedes spp.)、クレツクス種(Culex spp.)、果実バエ類(Ceratitis spp.)、果実ウジ(Ragoletis spp.)、ハエ類(Hylemyia spp.)、ヤガ類(Heliopsis spp.)、スボドブテ

ラ種(Spodoptera spp.)、アワノメイガ類(Ostrinia spp.)、モンシロチョウ類(Pieris spp.)、マツノキハバチ類(Laphygma spp.)、タマナヤガ類(Agrotes spp.)、スバルゴチス種(Sparagothis spp.)、トルトリツクス種(Tortrix spp.)、ブルテラ種(Plutella spp.)、エネオラムミブ種(Aeneolamia spp.)およびホシカメムシ類(Dysdercus spp.)のうちの少なくとも1種である上記/〜5のいずれかによる方法。

7. 昆虫がコクゾウ(Sitophilus oryzae)、ムスカ・オートムナリス(Musca autumnalis)、イエバエ(Musca domestica)、ヘリオテス・ビレセンズ(Heliopsis virescens)、スボドブテラ・リトラリス(Spodoptera littoralis)、スボドブテラ・エリダニア(Spodoptera eridania)、マメストラ・コンフィギュラタ(Mamestra configurata)、タマナキンウワバガ(Trichoplusia ni)、マツノキハバチ類(Diprion pini)、ヒメハマキガ類(Cydia pomonella)、コナガ類(例えばPlutella xylostella)、およびホッツイボアブラムシ(Phorodon humuli)のうちの少なくとも1種である上記/〜6のいずれかによる方法。

8. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が上記/に記載の一般式においてR¹およびR²が同一で各々が塩素原子または臭素原子を置き換えて、R¹がメチル基またはエチル基を置き換えてR²が1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基-OCOR⁵(ここでR⁵は上記/における定義を有する)を置き換える化合物である上記/による菌類の抑制方法。

9. 式中R²がメトキシ基またはアセトキシ基またはプロピオニルオキシ基を置き換える上記/による方法。

10. 使用されるシクロヘキサジエン誘導体が
2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メチル-4-プロピオニルオキシ

シクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび4-アセトキシ-2,6-ジブromo-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンのうちの少なくとも一つである上記1、5または9による菌類の抑制方法。

11. 菌類がアルテルナリア菌類 (*Alternaria* spp.)、灰色カビ菌類 (*Botrytis* spp.)、いね科葉枯病菌類 (*Helminosporium* spp.)、フサリウム菌類 (*Fusarium* spp.)、楊枝菌類 (*Mycosphaerella* spp.)、ベヒ菌類、藻菌類 (*Phycomycetes*)、サビ菌類、なまぐさ黒腐病菌 (*Tilletia caries*)、ムギ黒腐病菌類 (*Ustilago* spp.)、立枯病菌 (*Rhizoctonia* spp.) および菌核病菌類 (*Sclerotinia* spp.) のうちの少なくとも1種である上記1、5、9または10による菌類の抑制方法。

12. 菌類がエリシフェ種 (*Erysiphe* spp.)、ポドスファエラ種 (*Podosphaera* spp.)、フィトフトラ種 (*Phytophthora* spp.)、ウロミセス種 (*Uromyces* spp.) およびブツシニア種 (*Puccinia* spp.) のうちの少なくとも1種である上記1、5、9または10による菌類の抑制方法。

菌の抑制に使用するのに適当な組成物の形態で昆虫または菌類の蔓延している場所に適用される上記1〜13のいずれかによる方法。

13. シクロヘキサジエン誘導体が生長農作物、貯蔵製品、家庭用品、材木、農薬および家庭内の動物および人に害を与える昆虫および菌類の活性段階を抑制するために適用される上記1〜12の各項のいずれかによる方法。

14. シクロヘキサジエン誘導体がトウモロコシ、タバコ、棉花またはマメ科の農作物にヘリオチス種 (*Heliothis* spp.)、スポドプテラ種 (*Spodoptera* spp.)、マメストラコンフィギュラタ (*Manestra configurata*)、コアオロトワ類 (*Laphygma* spp.) およびアマナヤガ類 (*Agrotis* spp.) を抑制するために適用される上記1〜12、14および15のいずれかによる方法。

15. シクロヘキサジエン誘導体が貯蔵製品または家庭用品に甲虫、ゾウムシおよび蛾を抑制するため適用される上記1〜12、14および15のいずれかによる方法。

cinia spp.) のうちの少なくとも1種である上記1〜12による方法。

16. 菌類がナス科夏疫病菌 (*Alternaria solani*)、灰色かび菌 (*Botrytis cinerea*)、イネ科葉枯病菌 (*Helminothosporium avenae*)、フサリウム・サムブシヌム (*Fusarium sambucinum*)、エンドウ楊枝菌 (*Mycosphaerella pinodes*)、ムギうどんこ病菌 (*Erysiphe Graminis*)、果樹うどんこ病菌 (*Podosphaera leucotriche*)、ナス科疫病菌 (*Phytophthora infestans*) およびインゲンさび病菌 (*Uromyces appendiculatus*) のうちの1種である上記1〜12による方法。

17. シクロヘキサジエン誘導体が上記1に記載の一般式 (式中 R^1 、 R^2 、 X^1 および X^2 は上記1における定義を有する) で表わされるシクロヘキサジエン誘導体をこのシクロヘキサジエン誘導体の少なくとも1種と混和して使用することも組成物として使用するに適當な1種またはそれ以上の希釈剤と一緒に含有する昆虫および菌

18. 15のいずれかによる方法。

18. 貯蔵品が穀物である上記17による方法。

19. 家庭用品が織物である上記17による方法。

20. 織物がカーペットである上記19による方法。

21. シクロヘキサジエン誘導体が畑の農作物または野菜に草食の甲虫およびゾウムシの幼虫および成虫の段階を抑制するために適用される上記1〜17、14および15のいずれかによる方法。

22. 畑の農作物がトウモロコシ、綿、米または馬鈴薯である上記21による方法。

23. 蔬菜が豆類またはキュウリである上記21による方法。

24. シクロヘキサジエン誘導体が棉花、甘蔗または果樹に吸汁昆虫抑制のために適用される上記1〜17、14および15のいずれかによる方法。

25. 吸汁昆虫が1種またはそれ以上のアブラ虫、ヘジラミ、植物半翅虫類および吸汁害虫であ

る上記24による方法。

36. シクロヘキサジエン誘導体が果樹および林樹にハバチ、ガおよびハエを抑制するために適用される上記1〜7、14および15のいずれかによる方法。
37. シクロヘキサジエン誘導体が畑の農作物にハエの抑制のために適用される上記1〜7、14および15のいずれかによる方法。
38. 畑の農作物がビート、トウジンヤ根または菜類である上記27による方法。
39. シクロヘキサジエン誘導体が木材または木材製品に甲虫による攻撃を防ぐために適用される上記1〜7、14および15のいずれかによる方法。
30. シクロヘキサジエン誘導体が種子処理剤としての適用により種子に生じた菌による障害および株腐れを抑制するために適用される上記1および8〜15のいずれかによる方法。
31. シクロヘキサジエン誘導体が菌による種子に生じた病および穀類の株腐れを抑制するた

配1および8〜15のいずれかによる方法。

37. シクロヘキサジエン誘導体が馬鈴薯の疫病を抑制するために適用される上記1、8、9、10および12〜15のいずれかによる方法。
38. シクロヘキサジエン誘導体が農作物の葉菌類感染を抑制するために適用される上記1および8〜15のいずれかによる方法。
39. 農作物がココアまたはパームヤシである上記38による方法。
40. シクロヘキサジエン誘導体がベンケイソウ属植物、軟肉果実またはブドウの灰色カビおよび貯蔵腐敗病を抑制するために適用される上記1および8〜11および13〜15のいずれかによる方法。
41. 核果類果実がセイヨウスモモ、アンズまたはモモでありそして軟肉果実がイチゴ、キイチゴ、黒スグリまたは赤スグリである上記40による方法。
42. シクロヘキサジエン誘導体が葉へのスプレー、粉末、顆粒または泡として生長農作物に

め適用される上記30による方法。

32. 菌が1種またはそれ以上のカラスムギ葉枯病菌 (*Helminthosporium avenae*)、ムギなまぐさ黒穂病菌 (*Tilletia caries*)、ムギ黒穂病菌 (*Ustilago spp.*)、立枯病菌 (*Rhizoctonia spp.*) およびフザリウム病菌類 (*Fusarium spp.*) である上記30または31項による方法。
33. シクロヘキサジエン誘導体が穀物、リンゴ、ナシ、キュウリおよび観賞用植物のべと病菌を抑制するために使用される上記1および8〜15のいずれかによる方法。
34. 観賞用植物がバラである上記33による方法。
35. シクロヘキサジエン誘導体が穀物の葉サビ病菌を抑制するために適用される上記1および8〜12、14および15のいずれかによる方法。
36. シクロヘキサジエン誘導体がトマトの夏疫病または疫病を抑制するために適用される上

適用される上記15による方法。

43. シクロヘキサジエン誘導体が液体ドレンヂ、粉末、顆粒、燐燐または泡として土壌または根への処置のために適用される上記15による方法。
44. シクロヘキサジエン誘導体が液体スラリーおよび粉末により種子ドレッシングとして適用される上記15による方法。
45. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、噴射、浸漬、シャワー浸漬、自己一処理法、上に注ぐ方法または粉末または露で包むことにより農場あるいは家庭内にいる動物に塗布される上記15による方法。
46. 自己一処理法が粉末袋、粉末浴、バクトラパーまたは家畜リツタである上記45による方法。
47. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉末または燐燐として貯蔵製品または家庭用品に適用される上記15による方法。
48. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉

米、蕎麦または麦延焼所における毒餌として公衆衛生用または動物衛生用に適用される上記ノ3による方法。

49. 麦延焼所が住居、動物小屋、肥料堆積または水である上記ノ3による方法。

50. シクロヘキサジエン誘導体が上記2、3または4に記載の化合物でありそしてそれが飼料目録抑制のために使用される上記ノ3による方法。

51. 飼料目録害虫がヤガ蛾 (*Heliothis virescens*) である上記ノ3による方法。

52. シクロヘキサジエン誘導体がスプレー、粉末または泡として宿主植物の葉に適用される上記ノ3またはノ5による方法。

53. 有効成分として上記ノ1に記載の一般式(式中 R^1 、 R^2 、 X^1 および X^2 は上記ノ1における定義を有する)で表わされるシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種をこれと混和することができしかも組成物中に使用するに適した1種またはそれ以上の希釈剤と一緒に含有する

殺昆虫および殺菌作用組成物。

54. 有効成分として上記ノ1に記載の一般式(式中 R^1 、 X^1 および X^2 は上記ノ1における定義を有しそして R^2 は水酸基、1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基 $-OOR^3$ (ここで R^3 は1〜6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす)を表わす)で表わされるシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種を含有する上記ノ3による殺昆虫作用組成物。

55. 有効成分として上記ノ1に記載の一般式(式中 R^1 、 R^2 、 X^1 および X^2 は上記ノ3における定義を有する)で表わされるシクロヘキサジエンまたは上記ノ4に記載のシクロヘキサジエン誘導体の少くとも1種を含有する上記ノ3による殺昆虫作用組成物。

56. 上記ノ1に記載の一般式において R^1 、 R^2 、 X^1 および X^2 は上記ノ1における定義を有するがた

だし(1) X^1 および X^2 は同一で各々が塩素原子または臭素原子を表わしそして R^2 が水酸基またはアセトキシ基を表わす場合には R^1 はメチル基以外であるかまたは(2) R^1 および X^2 が各々臭素原子を表わしそして R^2 がメチル基を表わす場合には R^1 はメチル基以外であるかまたは(3) X^1 、 X^2 および R^2 が各々塩素原子を表わす場合には R^1 は第3級ブチル基以外であるシクロヘキサジエン誘導体。

57. 式中 R^2 が水酸基、1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基 $-OOR^3$ (式中 R^3 は1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす)を表わす上記ノ6によるシクロヘキサジエン誘導体。

58. 式中 R^1 がメチル基を表わす上記ノ6またはノ7によるシクロヘキサジエン誘導体。

59. 式中 X^1 および X^2 が同一で各々が臭素原子

または塩素原子を表わし、 R^1 がメチル基を表わしそして R^2 が上記ノ1における定義を有する上記ノ6によるシクロヘキサジエン誘導体。

60. 式中 X^1 および X^2 は同一で、各々が塩素原子または臭素原子を表わし、 R^1 がメチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基を表わしそして R^2 が塩素原子、水酸基、メチル基、メトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、アセトキシ基またはヘキサノイルオキシ基を表わすがただし(1) X^1 および X^2 が同一で、各々が塩素原子または臭素原子を表わしそして R^2 が水酸基を表わす場合には R^1 はメチル基以外であるかまたは(2) X^1 および X^2 の各々が臭素原子を表わしそして R^2 がメチル基を表わす場合には R^1 はメチル基以外である上記ノ6によるシクロヘキサジエン誘導体。

61. 式中 X^1 および X^2 が同一で各々が塩素原子または臭素原子を表わし、 R^1 がメチル基またはエチル基を表わしそして R^2 が1〜6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアル

ルオキシ基またはアルカノイルオキシ基- OOR^5 (式中 R^5 は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を被わす)を被わす上記56によるシクロヘキサジエン誘導体。

62. R^2 がメトキシ基またはアセトキシ基またはプロピオニルオキシ基を被わす上記61によるシクロヘキサジエン誘導体。

63. 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

64. 2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

65. 2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

66. 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

67. 2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

68. 2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

69. 4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

70. 2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

71. 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

72. 2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

73. 2,6-ジブロモ-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

74. 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン。

75. 2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ブチルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-イソブチルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-

4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブチル-2,4,6-トリクロロシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-

ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-メチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-(2-エチルブタノイルオキシ)-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4-メチル-(2-メチルブタノイルオキシ)-4-メチル-

ルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブチルオキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブチルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ペンタノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヘプタノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-(2-エチルブタノイルオキシ)-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(4-メチルペンタノイルオキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-

-ジブromo-4-エチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-ブチルオキシ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-エチル-4-イソブチルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-エチル-4-ヘキサノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブチルオキシ-2,6-ジクロロ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-イソブチルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヘキサノイルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-プロピオニルオキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-ブチルオキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-

-イソブチルオキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-イソプロピル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-プロピオニルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-プロピオニルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-プロピオニルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブチルオキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジブromo-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジブromo-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ア-

セトキシ-2-ブromo-6-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-ブチルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブチルオキシ-2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-ブチルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-イソブチルオキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブチルオキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-イソブチルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソブチルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジブromo-4-イソブチルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-(3-メチルブタノイルオキシ)

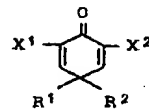
91. シクロヘキサジエン誘導体がノクタール当たり100~2000グラムの割合で適用される上記24または25による方法。
92. シクロヘキサジエン誘導体が0.01~50重量部のシクロヘキサジエン誘導体を含む組成物として適用される上記91による方法。
93. 組成物がスプレー形態である上記92による方法。
94. 昆虫または菌類を抑制するためのシクロヘキサジエン誘導体の用法を記した指示書の付された容器内に上記1に記載の一般式においてR¹、R²、X¹およびX²が上記1における定義を有する少くとも1種のシクロヘキサジエン誘導体を含む製品。
95. 上記53、54、55および79~84の各項のいずれかに記載の殺昆虫作用組成物または殺菌作用組成物の少くとも1種を包含する上記94による製品。
96. 組成物が濃厚物である上記95による製品。

前記定義のとおりでありそしてR²が塩素原子、ヒドロキシ基、前記定義のアルコキシ基またはアルカノイルオキシ基を表わしている場合には同一または異なつてそれぞれ塩素または酸素原子を表わしており、あるいはまたR¹およびR²がそれぞれ1~6個の炭素原子を含む直鎖状または分枝鎖状アルキル基を表わしている場合にはX¹およびX²は同一であつてそれぞれが塩素または酸素原子を表わしている]のシクロヘキサジエン誘導体が、特に(1) Coleoptera (鞘翅目類) (甲虫およびゾウムシ類) [例えば Diabrotica spp. (ハムシ類)、Anthonomus spp. (ゾウムシ類) および Sitophilus spp. (コクゾウ虫) 例えは Sitophilus oryzae (コメコクゾウ)、Diptera (双翅目類) (蚊およびハエ) [例えは Anopheles spp., Aedes spp. および Culex spp. (蚊)、Ceratitis spp. (ミバエ)、Ragoletis spp. (果実ウジ)、Hylemyia spp. (ハエ類)、Musca autumnalis および Musca domestica (イエバエ)]、

3. 発明の詳細な説明

本発明はシクロヘキサジエン誘導体、それらを含む組成物、およびそれらを昆虫およびカビを制御するためのそれらの使用およびそれらの製造に関する。

研究および実験の結果、予期せざることにより一般式



[式中R¹は1~6個の炭素原子を含む直鎖状または分枝鎖状アルキル基(好ましくはメチル)を表わし、R²は塩素原子、ヒドロキシ基、1~6個の炭素原子を含む直鎖状または分枝鎖状アルキル基(好ましくはメチル)、1~6個の炭素原子を含む直鎖状または分枝鎖状アルコキシ基(好ましくはメトキシ)またはアルカノイルオキシ基 -OCOR³ (式中R³は1~6個の炭素原子を含む直鎖状または分枝鎖状アルキル基を表わしそしてX¹およびX²はR¹が

Lepidoptera (鱗翅目類) (テウ、ハバチおよび蛾) [例えは Heliothis spp. (オウタバコガ幼虫例えは Heliothis virescens)、Spodoptera spp. 例えは Spodoptera littoralis (ワタハガ幼虫) および Spodoptera aridania (サウザンアミイ幼虫)、Mamestra configurata (アワヨトウ)、Ostrinia spp. (アノメイガ幼虫)、Trichoplusia ni (タマナキンウバガ幼虫)、Pieris spp. (モンシロチョウ幼虫)、Laphygma spp. (アワヨトウの幼虫)、Agrotis spp. (ヤガ類)、Diprion pini (マツノキハバチ)、Spargothia spp. (グレイブベリーモス)、Cydia pomonella (シンクイガ)、Tortrix spp. (果樹ハマキガ) および Plutella spp. (コナガ類) 例えは Plutella xylostella] および Hemiptera (半翅目類) (ヨコバイ例えは Aeneolamia spp.、アブラムシ例えは Phorodon humili およびメクラカメムシ類例えは Dysdercus spp.) および(2) Alternaria spp. 例えは Alternaria solani (ナス科夏疫病菌)、

Botrytis spp. (灰色カビ病菌) 例えば
 Botrytis cinerea, Helminthosporium spp.
 (いね科葉枯病菌類) 例えば Helminthosporium
 avenae (カラスムギ葉枯病菌)、Fusarium
 spp. (フザリウム菌類) 例えば Fusarium
 sambucinum, Mycosphaerella spp. (褐紋病菌
 類) 例えば Mycosphaerella pinodes (エンドウ
 褐紋病菌)、(うどんこ病菌類) 例えば
 Erysiphe spp. 例えば Erysiphe graminis (大
 麦うどんこ病菌) および Podosphaera spp. (果
 樹うどんこ病菌) 例えば Podosphaera leucotricha
 (リンゴうどんこ病菌)、Phycomycetes (藻菌
 類) 例えば Phytophthora spp. (疫病菌類) 例
 えば Phytophthora infestans (ナス科疫病菌)、
 さび病菌類 例えば Uromyces spp. (豆科さび病
 菌) 例えば Uromyces appendiculatus (インゲ
 ンさび病菌) および Puccinia spp. (ネギ類さ
 び病菌)、Tilletia caries (なまぐさ黒穂病
 菌)、Ustilago spp. (ムギ堅黒穂病菌類)、
 Rhizoctonia spp. (立枯病菌) および

木のハバチ、蛾およびハエからの保護、畑作物
 例えばビート、ふだん草およびあぶらな作物の
 ハエの攻撃からの保護、材木および木材製品の
 甲虫の攻撃からの保護、種子用ドレッシングと
 して適用することによる(更に詳しくは穀物の)
 カビ性種子由来病害および根腐れ病 例えば
 Helmintho-sporium avenae (いね科葉枯病菌類)、
 Tilletia caries (ムギなまぐさ黒穂病菌)、
 Ustilago spp. (ムギ堅黒穂病菌類)、
 Rhizoctonia spp. (立枯病菌) および Fusarium
 spp. (フザリウム菌類) の感染の制御、穀物、
 りんご、なし、きゅうりまたは觀賞用植物 例
 えばバラのうどんこ病菌の制御、穀物の葉サビ病
 (Puccinia spp.) の制御、トマトの初期胴枯
 れ病 (Alternaria solani) および後期胴枯
 れ病 (Phytophthora infestans) の制御、馬鈴薯
 の後期胴枯れ病 (疫病菌 Phytophthora infestans)
 の制御、果樹園作物 例
 えばココアおよびパー
 マンの細菌感染の制御、および種子作物 例
 えばブラム、あんずおよび桃、軟肉果実 例
 えば苺、

Sclerotinia spp. (菌核病菌類) に対して価値
 ある殺虫および殺カビ活性を有している。

一般式 I の化合物は動物および人の疾病を生
 成または媒介する昆虫種を含めて生育作物、^{保存生産物}、⁶⁴⁹¹ 家
 具、材木、畑および家畜および人に有害な有害
 昆虫およびカビの制御に使用することができる。

一般式 I の化合物は次の諸点に特に価値があ
 る。とうもろこし、たばこ、綿花およびあぶ
 らな作物の Heliothis spp., Spodoptera spp.,
 Mamesta configurata, Laphygma spp. (コア
 ヨトウ幼虫) および Agrotis spp. (タマナヤガ
 蛾) からの保護。保存生産物 例
 えば穀粒および
 家具 例
 えばカーペットおよびその他の繊維製品
 の甲虫、こくぜう虫および蛾からの保護、畑作
 物 例
 えばとうもろこし、綿花、米または馬鈴薯
 および野菜 例
 えば豆またはきゅうりの幼虫および
 成虫段階の食根区甲虫類およびこくぜう虫から
 の保護、綿花、甘蔗および果樹の果汁甲虫 例
 えばアブラムシ、オオヨコバイ、メクラカメムシ
 および果汁害虫からの保護、果樹および森林樹

ラスベリー、黒すぐりおよび赤すぐりおよび
 ぶどうの灰色カビ病 (Botrytis spp.) および
 菌核病 (Sclerotinia spp.) の制御。

一般式 I の化合物の適当な適用法としては、
 次のものがあげられる。

生育作物には葉面スプレー、ダスト、顆粒お
 よびフォームとして、液体ドレンチ、ダスト、
 顆粒、燻蒸およびフォームによる土壌および根
 処理として、および液体スラリーおよびダスト
 による種子ドレッシングとして適用される。

動物にはスプレー、ジェット、浸漬、シャワ
 ー浸漬、自己処理 例
 えばダストバッグ、散粉浴、
 バックラバーおよび家畜用リック、頂部注加、
 ダストおよび嚙形成によつて適用される。

保存生産物および家具にはスプレー、ダスト
 および燻蒸として適用されそして公衆衛生およ
 び動物保健使用においてはスプレー、ダスト、
 燻蒸、誘 (フォグ) および有害生物侵入場所 例
 えば住居、畜舎、肥料堆積物および水田の毒餌
 として適用される。

当業者には明白であるように、一般式 I に説明されている化合物は少なくとも 1 個の不斉中心を有しうる。この不斉中心は X^1 と X^2 が同一ではなくまた R^1 と R^2 も同一でない場合の一般式 I の化合物においては R^1 および R^2 の置換基を有する炭素原子上にある。更にその他の不斉中心は R^1 および R^2 中に生じうる。周知のようにこの不斉中心の存在は異性化を生じうる。本明細書において、殺虫剤および殺カビ剤としての一般式 I の化合物の使用またはそれを含む組成物または一般式 I の新規な化合物に対して言及されている場合には、そのような言及は一般式 I のそのようなすべての異性体およびそれらの混合物を包含すべく意図されていることを理解すべきである。

昆虫制御に対して本発明の好ましい化合物は、 X^1 および X^2 が同一でありそしてそれぞれが塩素または臭素原子を表わし、 R^1 がメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピル基を表わし、そして R^2 が塩素原子、ヒドロキシ基、メチル基、

ジエノン、2,6-ジクロロ-4-イソプロトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび 2,6-ジプロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンである。そのような化合物は鱗翅目類害虫例えば *Heliothis virescens* の幼虫を例えばこの宿主植物の葉をスプレー、ダストまたはフォームで処理することによつて制御することにおいて特に関心の的となるものである。

カビの制御に対して好ましい本発明の化合物は、 X^1 および X^2 が同一であり、そしてそれぞれが塩素または臭素原子を表わし、 R^1 がメチルまたはエチル基を表わし、そして R^2 が 1-6 個の炭素原子を含む置換基または分枝鎖状アルコキシ基好ましくはメトキシ基または $-O-COR^3$ (式中 R^3 は前記定義のとおりである) のアルカノイルオキシ基好ましくはアセトキシまたはプロピオニルオキシ基を表わしている一般式 I のシクロヘキサジエン誘導体であり、そして特に 2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシ

クロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メトキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-

クロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび 4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンである。

2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンおよび 2,4,6-トリクロロ-4-第三級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン以外の、 X^1 、 X^2 、 R^1 および R^2 が本明細書定義のとおりである一般式 I の化合物はこれまで文献に開示されていない新規な化合物である。

従つて、本発明はまた、その範囲内に新規なそして有用な化合物として一般式 I のシクロヘ

キサジエン誘導体を包含しており、ここに X^1 、 X^2 、 R^1 および R^2 は前記定義のとおりであるがただし (i) X^1 および X^2 は同一であり且つそれぞれが塩基または酸素原子を表わしそして R^2 がヒドロキシ基またはアセトキシ基を表わしそして R^1 はメチル基以外であるもの、または (ii) X^1 および X^2 がそれぞれ酸素原子を表わしそして R^2 がメチル基を表わし、 R^1 がメチル基以外のものであるか、または (iii) X^1 、 X^2 および R^2 がそれぞれ塩素原子を表わし、 R^1 は第三級ブチル基以外であるものとする。

一般式 I の代表的化合物に関して行なわれた殺虫および殺カビ活性の実験において次の結果が得られた。

次の試験化合物が使用された。

試験化合物

A = 2,6-ジブプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

B = 4-アセトキシ-2,6-ジブプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

K = 4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

L = 2,6-ジブプロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

M = 4-アセトキシ-2,6-ジブプロモ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

N = 2,6-ジクロロ-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

O = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノン

P = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(4-メチルペンタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノン

Q = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ペンタノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

R = 2,6-ジブプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

S = 2,6-ジブプロモ-4-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

C = 2,6-ジブプロモ-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

D = 2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

E = 4-ブチリルオキシ-2,6-ジブプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

F = 4-イソブチリルオキシ-2,6-ジブプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

G = 2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

H = 4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

I = 2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

J = 2,6-ジクロロ-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

T = 2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

U = 2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン

V = 2,6-ジクロロ-4-ヘプタノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

W = 2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

X = 2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

Y = 2,6-ジブプロモ-4-メトキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

Z = 2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

AA = 2-ブプロモ-6-クロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

BB = 4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

CC = 2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

DD = 2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ
 -4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン
 EE = 2-ブロモ-6-クロロ-4-エトキシ-
 -4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン
 FF = 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキシ
 シクロヘキサ-2,5-ジエノン

(A) 殺虫活性

試験 1

カブラの葉の円板(直径4.6mm)をプラスチックシャーレ(直径9cm)中の2%寒天中におきそして各円板にケイル植物上で育てた10匹の *Plutella xylostella* の第二令の幼虫を感染させた。

試験化合物を少量の純アセトンに溶解させ、そして次いで50% v/v 水性アセトンで希釈して0.2%、0.1%および0.05% w/v の試験化合物を含有する溶液を製造した。次いでこれら溶液を1エーカー当り60ガロンのスプレー液(1ヘクタール当り約660Lのスプレー液)の適用に相当する沈着物を与えるように目盛りづ

けされたポッタータワー(Potter Tower)を使用して感染させたカブラの葉円板に適用した。各実験処理は4個の同様の円板よりなっていた。感染させた対照円板は50% v/v 水性アセトンのみで処理した。

防虫シールを有しそして約25℃に保持されている通気性アルミニウム容器でシャーレをおかつた。

48時間および16日後、生存幼虫と死滅幼虫を数えそして死亡率を計算しそして必要に応じて補正をしてAbbott処方を使用した対照と比較した。

得られた結果は次の表1に記されている。

表 1

試験化合物	適用溶液の濃度%	幼虫死亡率 (48時間後)	幼虫死亡率 (16日後)
A	0.1	75	100
	0.05	60	98
B	0.2	85	98
	0.1	48	65
N	0.1	38	80
	0.05	8	46

試験化合物	適用溶液の濃度%	幼虫死亡率 (48時間後)	幼虫死亡率 (16日後)
U	0.2	88	100
	0.1	55	95
V	0.1	65	95
	0.05	53	99
X	0.1	90	80
	0.05	35	61
Y	0.1	70	100
	0.05	48	98
AA	0.1	85	100
BB	0.1	100	100
CC	0.1	95	100
DD	0.1	85	98
EE	0.1	93	100
FF	0.05	53	89

試験 2

ひきわり小麦および全粒粉をそれぞれアセトン中の試験化合物Aの溶液で処理して1000ppm(重量基準)の最終濃度を生成させた。次いで空気流れの中でこのひきわり小麦または全粒粉をアセトン臭がもはや検出されなくなるま

で攪拌することによつてこのアセトンを除去した。この一部を次いでさらにそれぞれひきわり小麦または全粒粉で希釈して500ppmの試験化合物A濃度とした。

処理全粒粉のある容量(約8ml)を次いでガラス管(直径2.8mm、長さ70mm)の中に入れ、次いで同一濃度の試験化合物Aを含有する処理したひきわり小麦を入れた。全粒粉とひきわり小麦とが未処理かまたはアセトンのみで処理したものである対照管を調製した。各濃度の試験化合物について4本の管を使用した。

すべての管を10匹の成虫の *Sitophilus oryzae* (コメコクゾウ) で感染させ、そして次いで通気性の栓をした。次いでこれらの管を26℃の高湿度のインキュベーター中に保持した。生存および死亡した成虫コクゾウの評価は第5日および6週後に行なわれた。

得られた結果は次の表2に記載されている。

表 II

試験化合物Aの 濃度 (ppm)	#本の同様の管中の成虫 コクゾウムシの和		
	5日後の 死亡数	6週間後の 死亡数*	6週間後の 生存数
1000	3	42	0
500	0	41	1
(アセトンのみで 処理した対照)	0	3	296
(未処理対照)	0	3	278

*これらの数字は、生存コクゾウムシが死亡コクゾウムシを食する傾向によつて影響をうけることを認めるべきである。

これらの結果は試験化合物Aの1000ppm濃度における侵害生物の完全な殺虫性および試験化合物Aの500ppm濃度におけるほとんど完全な侵害生物殺虫性を示す。

試験 3

0.2%および0.1% w/vの試験化合物Aを含有する水性アセトン溶液を前記試験1に記載のようにして製造しそしてタバコ葉の円板上にス

プレーした。

*Heliothis virescens*の幼虫を処理タバコ葉円板上で飼育しそしてこれらの円板を処理第2日目から無処理タバコ葉の円板で補充した。全部で54匹の幼虫を各処理に対して割当てた。最初1容器当りに9匹の幼虫を入れそして後に、それらの成長につれて各容器当り3匹の幼虫を入れた。

処理第4日目に、生存している幼虫を無処理の人工栄養に移しそして標準的実験室条件に保つた。試験第7日目に死亡数を記録しそして生存するものを蛹化させた。脱皮および蛹化における異常もまた記録された。

得られた結果は次の表IIIに記載されている。

表 III

試験化合物	適用溶液の濃度%	死亡率% (第7日)
A	0.2	80
	0.1	80

B) 殺カビ活性

試験 4

ガラス棒を使用して1-3週間のカビ培養物の寒天プレートに菌液をこすりとりることによつて、*Alternaria solani* (As)、*Botrytis cinerea* (Bc)、*Fusarium sambucinum* (Fs) および *Mycosphaerella pinodes* (Mp) の孢子懸濁液を製造した。この培養物を次いでモスリン布を通してろ過しそしてこの孢子含有戸液を接種に使用した。

2週間液体培養物を水に浸して微細懸濁液を生成させることによつて、*Helminthosporium avenae* (Ha) の接種液を固体から製造した。

試験化合物(0.025%)を「テフロン」ブロックを使用して沸騰管中で滅菌蒸留水(滅菌蒸留水中約1.0mlの0.1%「テキソフォアFX/70」含有)で粉砕した。得られた懸濁液を滅菌蒸留水で5.0mlとして500ppmの試験化合物の最終濃度を生成させた。この懸濁液の一部から滅菌蒸留水でこれを順次希釈することによつて100ppmおよび20ppmの試験化合物含有懸濁液が製造された。

約50℃の溶融馬鈴薯デキストロース寒天40mlを含有する試験管を0.5mlの500ppmの試験化合物の懸濁液および滅菌注射筒からのカビ接種液0.5mlで処理して、50ppmの試験化合物最終濃度を生成させた。10ppmおよび2ppmの試験化合物を含有する管は、同様にして100ppmおよび20ppmの試験化合物含有の懸濁液から製造された。これら各試験化合物濃度に対して2個の同様な管に各カビ種を接種した。無処理対照もまた各カビ種で接種した。

次いで管中の溶融媒体を傾斜(斜面)状態としそして寒天を固化せしめた。次いでこの管を25℃で3日間(*Alternaria solani*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium sambucinum* および *Mycosphaerella pinodes*) または3日間(*Helminthosporium avenae*) 培養した。

次いで各カビ種に対する各試験化合物のカビ生長の約50%阻害を与える最小有効濃度(MEC)を決定した。

試験 5

大麦植物を3インチ直径の「ウェールハイド」ポット中で、Levington ポット用混合物中で生長させた。1個のポット当り10本の植物を存在させ、そして第一葉が完全に生長しそして第二葉が高さ1〜3インチの間である生長段階において試験化合物でこれらをスプレーした。

試験化合物(0.06%)を蒸留水(0.025%の「テキソフォアFX/70」含有)中で「テフロン」ブロックを使用して粉砕し、そして蒸留水で100mlに希釈して0.06%w/vの試験化合物含有懸濁液を生成させた。これから蒸留水で順次希釈することによつて0.02%および0.006%w/vの試験化合物含有懸濁液を製造した。各処理当り4個のポットをコージエットを使用して回転ターンテーブル上で(ターンテーブルから約20cmの垂直高さ、およびターンテーブルの中心から25cmの水平距離)1回スプレーした。ターンテーブル3回転は流れ出しなしに48ml/cm²の沈着物を植物上に与えた。スプレー後、この植物を風乾させ、無差別処理しそして次の

で直ちに処理された植物の上で感染した植物を振盪することによつて、*Bryopsis graminis* (大麦うどんこ病)の胞子を接種した。うどんこ病の感染を、5〜7日間の間確立せしめた。その時間の後で、各処理のすべての植物の第一葉上のうどんこ病病斑の数を数えた。処理当り10個またはそれ以下の病斑は感染に対する完全な保護と理解される。感染の抑制率を各薬量比に対して計算し、そして90%の感染抑制を与える試験化合物濃度(ED₉₀)を決定した。

試験 6

われわれ(split-pea)寒天上に保持されている *Phytophthora infestans* (後期腐枯病)の単離物の14日〜20日培養物からの胞子菌がこの試験では使用された。

0.6%、0.3%、0.15%および0.06%w/vの試験化合物含有水性懸濁液を前記試験5に記載の方法により製造した。

トマト植物の葉(サットンの「ベスト・オブ・オール」種)のその気孔開表面にポッター

ワーを使用してスプレーした。5ポンド/平方インチの圧力で葉1枚当り1mlの試験化合物懸濁液が適用された。対照の葉を0.025%の「テキソフォアFX/70」のみの水性溶液でスプレーした。

スプレー沈着物が乾燥した時点で葉の気孔開表面に *Phytophthora infestans* の遊走子と胞子菌の懸濁液(約250,000/ml)をスプレーすることによつて接種した。胞子の発芽を促進するためにカビ物質の懸濁液を葉面に適用する前に2℃の冷蔵庫に6時間入れておいた。感染のあとで、各葉を湿った紙を張った別々のプラスチックシャーレ(9cm直径)中に薬液処理表面を下にして置いた。次いでこれらのシャーレを約15℃の照射インキュベーター中に5日間保持した。感染5日後、病害部分でおおわれた各葉部分を測定し、そして「テキソフォアFX/70」のみで処理された感染対照に比較して各薬量比率に対して全体的カビ感染抑制率を計算した。感染の90%抑制を与える試験化合物濃度

(ED₉₀)が抑制率に対して薬量対数値をプロットすることによつてグラフから決定された。

試験 7

0.06%、0.03%および0.015%の試験化合物を含有する水性懸濁液を前記試験5に記載の方法により製造した。

コビトマメ(「ビント」種)を、4インチ直径の「ウェールハイド」ポット中に1本づつジョーン・イネス風混合物中で生育させ、そして1対の第一本葉が十分に生長した段階で試験化合物をスプレーした。処理当り4本の同数の植物が使用された。

前記試験5に記載のターンテーブルの1回転に対してこの豆の葉を薬液処理表面にスプレーした。対照植物には、0.025%の「テキソフォアFX/70」のみの水性溶液がスプレーされた。

Uromyces appendiculatus (まめさび病)の胞子(自由に発芽しうる状態でコビトマメ植物上に保持されている)をタルク基質100重量部対胞子1重量部の割合でタルク基質と混合し

た。

試験植物の葉のその葉液処理液面に、その試験化合物が乾燥した後直ちに、前記のタルク基質を孢子物質との混合物を散布することによつて接種した。接種後、この植物を24時間飽和蒸気中に入れ、その後これを無差別処理して、15°Cおよび60~80%相対湿度の温室に入れた。

接種10日後、このサビ病部分中におおわれた葉の部分を選定し、そして「テヤソフオプPX170」のみで処理した感染対照と比較して各葉量比率に対して全体的カビ感染抑制率を計算した。感染の90%抑制を与える試験化合物濃度(ED₉₀)は抑制率に対して葉量対数値をプロットすることによつてグラフ的に決定された。

試験4、5、6および7で得られた結果は次の表Nに記載されている。

表 N

試験化合物	試験4 インビトロ活性: 試験化合物のMEO(ppm)					試験5 大葉うどんこ病に対する保護活性 ED ₉₀ (試験化合物の%濃度)	試験6 トマトの葉期疫病に対する保護活性 ED ₉₀ (試験化合物の%濃度)	試験7 マメサビ病に対する保護活性% ED ₉₀ (試験化合物の試験%濃度)
	A.S.	B.G.	H.A.	F.S.	M.P.			
C	2	10	2	2	>10	≤0.06	-	0.06
E	-	>10	10	10	10	0.02	0.06	-
F	-	10	10	10	10	0.016	I*	-
U	-	10~50	2~10	2~10	2~10	I**	≤0.6	-
L	-	10~50	2~10	2~10	2~10	I**	I*	-
M	-	1	10~50	10~50	2~10	≤0.06	0.06~0.15	-
A	-	2	<2	2	2	-	0.3	I
D	-	10	2	<2	10	I**	0.6	-
G	-	I	I	10~50	I	I**	I*	-
I	-	I	I	I	I	I**	0.06~0.15	-
J	-	I	I	I	I	I**	0.06~0.15	-
K	-	I	10~50	I	I	I**	0.06~0.15	-

表 V (つづき)

試験化合物	試験 4 インビトロ活性: 試験化合物の MEO (ppm)					試験 5 大葉うどんこ病に 対する保護活性 ED ₉₀ (試験化合物 の濃度)	試験 6 トマトの疫病 に対する保護活性 ED ₉₀ (試験化合物 の濃度)	試験 7 マノサビ病に対する 保護活性 ED ₉₀ (試験化合物の試験 濃度)
	A.O.	B.O.	H.A.	F.S.	M.D.			
N	-	I	10~50	I	2~10	I**	0.6	-
O	-	I	10~50	I	I	I**	I*	-
P	-	I	10~50	I	I	I**	0.6	-
Q	-	I	2~10	10~50	10~50	-	<0.6	-
V	-	-	-	-	-	-	<0.6	-
H	-	I	I	10~50	2~10	I**	0.06~0.15	-
Z	I	I	50	I	I	I**	<0.6	-
R	<2	<2	<2	<2	<2	I**	0.06~0.15	0.033
B	10	>10	10	>10	>10	I**	I*	-
T	2	10	10	10	10	I**	I*	-
D	2	>10	2	10	>10	-	-	-

前記表 V において、種種の記号は次の意味を有している。

> は試験された最高薬量において 90% 未満の応答が得られたことを意味する。

< は試験された最低薬量において 90% 以上の応答が得られたことを意味する。

< は試験された単一薬量比において 90% またはそれ以上の応答が得られたことを意味する。

I は試験化合物が試験された最高濃度 (50 ppm) において不活性であつたことを意味する。

I* は試験化合物が適用最高薬量比 (0.6%) で不活性であつたことを意味する。

I** は試験化合物が適用最高薬量比 (0.06%) で不活性であつたことを意味する。

- は試験化合物がこの試験に供されなかつたことを意味する。

なお「アキソフォル PX/70」は 7 モルのエチレンオキサイド含有のノニルフェノール-エチレンオキサイド混合物である。

本発明のその他の態様によれば、昆虫およびカビ制御に使用するために適当な活性成分として少くとも 1 種の一般式 I の化合物を、1 種またはそれ以上の式 I の化合物と相溶性であり且つそのような組成物に使用するために適当な希釈剤と共に含有する組成物が提供される。

生長作物または作物の生育場所に適用するために適当な本発明の固体状組成物は、1 種またはそれ以上の固体希釈剤と混合した一般式 I の化合物を少くとも 1 種含有している。

適当な固体希釈剤としては、硫酸アルミニウム、硫酸土、とうもろこし屑、磷酸トリカルシウム、粉末コルク、吸着カーボンブラック、硫酸マグネシウム、クレー例えばカオリン、ペントナイトまたはアタプルガイトがあげられ、そしてそのような固体状組成物には、所望により 1 種またはそれ以上の共存性湿潤剤、分散剤、乳化剤または着色剤を含有させることができる。これらは固体の場合には希釈剤としても作用しうる。

ダスト、顆粒または凝濁性粉末の形をとりうるそのような固体組成物は、一般に固体希釈剤を揮発性溶媒中の式Ⅰの化合物の溶液で含浸し、溶媒を蒸発させ、そして必要に応じてその生成物を粉碎して粉末を生成させそして所望によりその生成物を顆粒化して顆粒を生成させることにより調整される。

特に凝濁性粉末中に存在させうる凝濁剤分散剤および乳化剤は、イオン性または非イオン性タイプのもの例えばスルホリシノレート、第4級アンモニウム誘導体またはエチレンオキサイドとニル-およびオクチルフェノールの混合物をベースとする生成物、またはエチレンオキサイドと結合させることによる遊離ヒドロキシ基のエーテル化によつて可溶性とした無水ソルビトールのカルボン酸エステルまたはこれらのタイプの薬剤の混合物でありうる。本発明の凝濁性粉末は使用直前に水で処理してすぐに適用しうる懸濁液を生成させることができる。

生長植物および植物生育場所に適用するため

の本発明の液体状態組成物は式Ⅰの化合物の溶液、懸濁液および乳剤の形をとる。そしてこれらは好ましくは凝濁剤、分散剤または乳化剤を含有する。これら乳剤、懸濁液および溶液は水性、有機または水性有機希釈液例えばアセトフェノン、イソホロン、トルエン、キシレンおよび飲料、動物または植物油（およびこれら希釈液の混合物）を使用して調整することができるが、これらは凝濁剤、分散剤またはイオン性または非イオン性タイプまたはそれらの混合物である乳化剤例えば前記タイプのものを含有しうる。所望により式Ⅰの化合物を含有する乳剤は、乳化剤中にかまたは活性物質と共存性の乳化剤含有溶媒中に溶解させた活性物質を含有する自己乳化性濃厚物の形で使用しうる。そのような濃厚物は単に水を添加するだけですぐ使用しうる組成物を生成する。

式Ⅰの化合物を含有するエロゾルの製造に適当な組成物もまた本発明の範囲内である。

所望により、本発明の組成物は他の補助剤例

えば展着剤を含有しうる。

生長植物および植物生育場所に適用すべく本明細書中にこれまでに記載されている組成物は、一般に動物の局所的適用に、そして保存生産物および家具および材木の保護に使用することができる。

本発明の組成物はまた、補助化合物をも含有しうる。前記組成物は、補助化合物と式Ⅰの化合物との混合物を組合せ処方またはタンク混合物として含有しうる。そのような補助化合物の例としては、殺虫剤例えば有機亜燐酸エステル例えばパラチオンすなわち0,0-ジエチル0-4-ニトロフェニルホスホロチオネート、馬拉チオンすなわち9-[1,2-ジ(エトキシカルボニル)エチル]-0,0-ジメチルホスホロチオロチオネート、バミドチオンすなわち0,0-ジメチル8-[2-(1-メチルカルバモイルエチル)チオ]エチル]ホスホロチオレート、ダイアジノンすなわち0,0-ジエチル0-[2-イソプロピル-6-メチル-4-ピリミジニル]

ホスホロチオネート、モノクロトホスすなわち0,0-ジメチル8-メチル-2-(N-メチルカルバモイル)ビニルホスフエート、ジメトエートすなわち0,0-ジメチル8-(N-メチルカルバモイルメチル)ホスホロチオロチオネート、ホサロンすなわち8-(6-クロロ-2-オキソベンゾキサゾリン-3-イル)メチル0,0-ジエチルホスホロチオロチオネート、プロモホス-エチルすなわち0-(4-プロモ-2,5-ジクロロフェニル)0,0-ジエチルホスホロチオネート、カルバメート類例えばカルバリルすなわち1-ナフチルN-メチルカルバメート、ホルメタネートすなわち3-(ジメチルアミノメチレンイミノ)フェニルN-メチルカルバメート、ビレトリン（天然および合成）例えばビオアレトリン、塩素化炭化水素例えばDDTすなわち1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタンならびにそのo,p-異性体混合物、BHOすなわち1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサンの混合異性体、

トキサフエンすなわちカンフエクロール(6フ
〜6タ多塩基含有の塩基化カンフエンの異性体
混合物)、ジクロロベンゼン、メチルプロミド、
エチレンジプロミド、殺寄生虫剤例えばキノメ
チオネートすなわち6-メチル-2,3-キノキ
ザリンジイル環状8,8-ジチオカルボネート、
ジコフオルすなわち2,2,2-トリクロロ-1,1-
ビス(4-クロロフェニル)エタノールおよ
びテトラジフオンすなわち2,4,4',5'-テトラク
ロロジフェニルスルホン、非殺虫性化合物例え
ば相乗性メチレンジオキシフェノール誘導体例
えばビペロニルブトキサイドすなわち5-[2-
(2-ブトキシエトキシ)エトキシメチル]-
6-プロピル-1,3-ベンゾジオキソール、セ
サメックスすなわち2-(3,4-メチレンジオ
キシフェノキシ)3,6,9-トリオキサウンデカ
ン、0,0-ジメチル0-フェニルホスホロチオ
エート、殺カビ性化合物例えば硫酸銅、ジノキ
ヤツブすなわち2,6-ジニトロ-4-オクチル
フェニルクロトネートと2,4-ジニトロ-6-

オクチルフェニルクロトネートとの混合物(「オ
クチル」はノ-メチルヘプテル、ノ-エチルヘ
キシルおよびノ-プロピルベンチルの異性体基
を意味する)、クロロキシレノールすなわち4-
クロロ-3,5-キシレノール、チオフアネ-
トメチルすなわち1,2-ビス(3-メトキシカ
ルボニル-2-チオウレイド)ベンゼン、ジク
ロロフェンすなわちビス(5-クロロ-2-ヒ
ドロキシフェニル)メタンおよびチラムすなわ
ちテトラメチルチウラムジサルファイド、パチ
ルス・スリンギエンシスの製剤(毒薬および有
機質)および昆虫ビールスとあけられる。

多くのそのような補助化合物は当技術分野で
は周知である。唯一の必要条件はそれらが式I
の化合物およびその組成物中の他の成分と共存
性であるということである。

本発明の組成物は通常0.00/重量多〜9.5重
量多の式Iのシクロヘキサジエン誘導体を含有
し、そして農業者、獣医または当該技術分
野の当業者が関係する処理すべき有害生物の種

類および生育植物、面積、動物、保存生産物ま
たは家具の性質に応じて所望の効果を与えるよ
うな割合で適用される。生育植物および植物生
育場所、典型的には動物、材木および保存生産
物および家具およびその環境に適用するための
固体および液体組成物は、通常重量基準で0.00/
多〜6.0多、より特定のには0.01多〜1.0多の式
Iのシクロヘキサジエン誘導体を含有している。

本発明のその他の特徴によれば、本明細書に
すてに記載した方法で式Iのシクロヘキサジエ
ン誘導体の少くとも1種のもを適用すること
によつて昆虫およびカビを制御しそして作物、
動物、材木、保存生産物および家具を保護する
方法が提供される。

特に重要な方法としては次のものがあげられ
る。1ヘクタール当り10〜2000gの割合でそ
して好ましくは0.00/重量多〜2.0重量多の式
Iの化合物を含有する組成物例えばスプレーの
形で式Iの化合物を適用することによつて、と
うもろこし、たばこ、綿およびあぶら菜作物を

毛虫から保護する方法、1ヘクタール当り100
〜5000gの割合で好ましくは0.0/重量多〜
2.0重量多の間の式Iの化合物を含有する組成
物例えばスプレーまたはダストの形で式Iの化
合物を適用することによつて畑作物例えばとう
もろこし、綿、米または馬鈴薯および野菜例え
ば豆またはきゅうりを草食甲虫およびこくぞり
虫から保護する方法、および1ヘクタール当り
100〜2000gの割合で好ましくは0.0/重量
多〜5.0重量多の式Iの化合物含有の組成物例
えばスプレーの形で式Iの化合物を適用するこ
とによつて綿、甘蔗および果樹を吸汁昆虫から
保護する方法。

本発明のその他の態様によれば一般式Iの中
記誘導体または殺虫または殺カビ作用組成物用
の容器内の少くとも1種一般式Iのシクロヘキ
サジエン誘導体、または好ましくは本明細書記
載の殺虫または殺カビ作用組成物そして好まし
くは一般式Iのシクロヘキサジエン誘導体の少
くとも1種のもを包含する、使用前に希釈し

なくてはならない殺虫または殺カビ作用濃厚物、およびその中に含有されている前記一般式Ⅰの化合物または殺虫または殺カビ作用組成物を昆虫またはカビ制御に使用するための方法を記載する指示書を前記容器と共に包含する製品が提供される。容器は通常は正常な常温において固体である化学物質および特に濃厚物の形の殺虫および殺カビ作用組成物の保存に対して通常使用されるタイプのもの、例えば内側にラッカーを塗つたものでありうる金属およびプラスチック材料のかんおよびドラム、ガラスおよびプラスチック材料のびんおよび容器中の物質が固体例えば顆粒状の殺虫および殺カビ作用組成物の場合には厚紙、プラスチック材料および金属の箱またはサックである。これらの容器は通常は少くともノエーカーの土地、少くともノ匹の動物または少くともノ品目の保存生産物または家具例えば少くともノ枚のカーペットを処理して関連昆虫またはカビを制御するに充分な量のシクロヘキサジエン誘導体または殺虫または殺カビ

作用組成物を含有するに充分な容量のものであるが、しかしそれは通常の取扱いに便利なサイズを越えない。指示書は好ましくは例えば直接容器に印刷するかまたはそれに付着させたラベルまたはタグに印刷することによつて容器と物理的に結合させておく。指示書には通常、必要に応じて希釈後、容器の内容物を本明細書にすて記載の方法でそしてそのような目的のために昆虫およびカビの制御に対して適用すべきである旨を記載する。

本発明は

水または一般的有機溶媒例えばエタノール、酢酸、無水酢酸、ベンゼン、ジエチルエーテル、石油エーテルまたはリグロインの単独かまたは酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硝酸、硫酸、塩化水素、臭化水素または塩化亜鉛を存在させたものと組合せた2,6-ジプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンまたは2,6-ジクロロ-4-ヒ

ドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、

メタノール、希水性酢酸溶液または無水酢酸の単独かまたはそれに酢酸ナトリウムまたは亜鉛ダストを存在させたものと組合せた4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、

エタノールまたは酢酸または無水酢酸の単独かまたはそれに酢酸ナトリウムを存在させたものまたはベンゼンまたは石油エーテルと組合せた4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、

水または一般的有機溶媒例えばジエチルエーテル、石油エーテル、シクロヘキサン、ヘキサン、四塩化炭素、ビリジンまたは2,4,6-トリジンの単独かまたはこれに臭素、塩化水素、重亜硫酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムを存在させたものと組合せた2,6-ジプロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、

または塩素、アセトンまたはヘキサンと組合

せた2,4,6-トリクロロ-4-第三級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン

を包含する組成物は包含しない。

次の実施例は本発明の組成物を例示するものである。

例 1

次のものすなわち

4-アセトキシ-2,6-ジプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン 50%w/w

エチランOP(オクチルフェノールエチレンオキサイド誘導体) 2.5%w/w

セライトPF(合成硫酸マグネシウム) 47.5%w/w

からエチランOPを最小容量のアセトンに溶解させ、そして得られた溶液をシクロヘキサジエンとセライトPFの攪拌混合物に加えてその生成物をリボンブレンダー中でミル処理することによつて微細性粉末が製造された。このようにして得られた微細性粉末を水に懸濁させそして1ヘクタール当たり1000ℓのスプレー液中の2kgの割合で適用してとりもろこし上の *Heliothis virescens* を制御する。

例 2

次のものすなわち

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	10%w/v
デノオテリクスMB/MB2(カルシウムアルキルアリアルスルホネート含有陰イオンおよび非イオン性乳化剤の混合物)	10%w/v
シクロヘキサノン-アロマゾル[H](異性体状トリメチルベンゼン含有芳香族溶媒)の混合物(1:1v/v)	100容量量とする量

から、必要に応じて熱を加えることによつてシクロヘキサジエンとデノオテリクスMB/MB2をシクロヘキサノン-アロマゾル[H]混合物の一部に溶解させ、次いで攪拌しつつ残りのシクロヘキサノン-アロマゾル[H]混合物を加えることによつて乳化性濃厚物を製造する。このようにして得られた乳化性濃厚物は水で希釈しそして1ヘクタール当り500ℓのスプレー液2kgのシクロヘキサジエン誘導体の割合で適用してリンゴのRagoletis pomonellaを制御することができる。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチル

シジエン誘導体の割合で適用して綿のSpodoptera littoralisを制御することができる。

例 4

2,6ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	5%w/w
ワクソリンレツド08[4-オトリルアゾ-オトリルイジン-2-ナフトール]	0.2%w/w
15/30アタブルガイト(疎水性シリカグレー)の顆粒	94.8%w/w

から、シクロヘキサジエンとワクソリンレツド08を最小量のアセトンに溶解させ、次いでこのアセトン溶液を攪拌しつつアタブルガイト顆粒上にスプレーまたは滴下させそして次いでアセトンを一定攪拌下に蒸発させることによつて顆粒が製造される。このようにして得られた顆粒は1ヘクタール当り5kgの活性成分の割合で適用してとりもろこしのOstrinia nubilalisを制御することができる。

例 5

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	40%w/v
---------------------------------------	--------

シクロヘキサ-2,5-ジエノンを2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンで置換しそして水で希釈して向様の乳化性濃厚物を製造することができる。そしてこれを1ヘクタール当り500ℓのスプレー液中2kgのシクロヘキサジエン誘導体の割合で馬鈴薯のPhytophthora infestansを制御するために適用することができる。

例 3

4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	5%w/v
エチランTU(ノニルフエノールエチレンオキサイド縮合物)	10%w/v
シクロヘキサノン	100容量量とする量

から、必要に応じて熱を加えてシクロヘキサノンの一部にシクロヘキサジエンとエチランTUとを溶解させそして次いで攪拌しつつシクロヘキサノンの残余分を加えることによつて水溶性濃厚物を製造する。このようにして得られた水溶性濃厚物は水で希釈しそして1ヘクタール当り2000ℓのスプレー液中の2kgのシクロヘキサ

エチランTU(ノニルフエノールエチレンオキサイド縮合物)	10%w/v
------------------------------	--------

ペントン38(マグネシウムモンモリロナイトの誘導体)	0.5%w/v
----------------------------	---------

アロマゾル[H](異性体状トリメチルベンゼンを包含する芳香族溶媒)	100容量量とする量
-----------------------------------	------------

から、シクロヘキサジエンとエチランTUを攪拌しつつアロマゾル[H]の一定量に溶解させることによつて油性懸濁液濃厚物が生成させる。ペントン38を加え、そしてこの混合物をペントン38が完全に溶解しそして混合物が一定粘度を得るまで攪拌する。そして次いで攪拌しつつアロマゾル[H]の残余分を加える。得られた油性懸濁液濃厚物は単独でかまたは50ℓのクロセンで希釈後、1ヘクタール当り2kgの活性成分の割合で適用してサトウキビのフワツキムシ(例えばAeneolamia spp.)の制御のために空気スプレーすることができる。

例 6

2,6-ジブロモ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン	50%w/v
----------------------------------	--------

エチランOP (オクチルフェノール
エチレンオキサイド錯合物) 2.5g/w/v

メトホスCM / 2.5 (カルボキシメ
チルセルローズ濃厚化剤) 0.1g/w/v

脱イオン水 100容量多とする量

から、シクロヘキサジエノンおよびエチランTO
を攪拌しつつ脱イオン水の一部に懸濁させると
によつて水性懸濁液濃厚物が製造される。メ
トホスCM / 2.5を加えそしてこの混合物をメ
トホスCM / 2.5が完全に溶解しそしてその混合物
が一定の粘度を得るまで攪拌し、そして次いで
攪拌しつつ脱イオン水の残りを加える。得られ
る水性懸濁液濃厚物は水に懸濁させそして1ヘ
クタール当り200gのスプレー液中2.5kgの活
性成分の割合で適用して綿の *Heliothis virescens*
および *Anthonomus grandis* を制御することがで
きる。

例 7

生育作物例えば綿および木材に適用するため
のフォーム剤は例えば例1、2または3で製造
された懸濁性粉末、乳化性濃厚物または水溶性

濃厚物を希釈して1g/v/v パルランクロール
RBD-60 (合成第一級アルコールエーテルサル
フェートのナトリウム塩、フォーム化剤) を加え
てフォームとすることによつて製造される。こ
れは有害昆虫例えば例3および例6で同定され
た有害昆虫の制御のために適用することができ
る。

例 8

2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-
メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン 2~10g/w/v

酸 化 鉄 1g/w

タルク (スーパーフライン) とカロリ
ンライト (合成珪酸マグネシウムとアル
ミニウム) との2:1重量混合物 100容量多とする量

からダストまたは粉末が製造される。

得られるダストまたは粉末は、とうもろこし
種子に種子2.5kg当り5g~200g、好ましくは
50~100gのこの組成物を適用してこの種子を
ヨトウムシ (*Agrotis* spp.) から保護することが
できる。

50g/w/v の2,6-ジブロモ-4-メトキシ

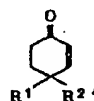
-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを
含有する同様のダストまたは粉末を製造し、そ
して小麦種子に、種子500g当りこの組成物
2000gの割合で適用して種子および土壌中の
カビ病害に対して保護を与えることができる。

例1、4、5、6および8中に記載の処方の活性
成分は、同様の量の一般式Iのいずれかの他の
化合物で置換することができる。例2、3およ
び7に記載の処方は同様の量の2,6-ジブロモ
-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-
2,5-ジエノン、2,6-ジブロモ-4,4-ジメ
チルシクロヘキサ-2,5-ジエノン、2,6-ジ
ブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキ
サ-2,5-ジエノンおよび4-アセトキシ-
2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-
2,5-ジエノンを使用して適当に構成すること
ができる。

一般式Iのシクロヘキサジエノン誘導体は次の
方法で製造することができる。

(1) 式中X'およびXが同一であり、そしてそれ

が塩素または臭素原子を被置しそしてR²がアル
キル基を表わしている化合物の場合においては
不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばク
ロロホルム中における一般式



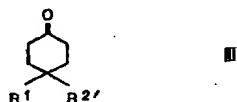
(式中R¹は前記定義のとおりでありそしてR²
は1~6個の炭素原子を含有する直鎖状または
分枝鎖状アルキル基を表わす)のシクロヘキセ
ノンの塩素または臭素との0~50℃の温度で
の反応、および単離後のその生成物の(酸結合
剤として働く)液体有機塩基好ましくはコリジ
ンとの高温好ましくはその混合物の沸点におけ
る処理。この反応は場合により溶媒媒体例えば
炭化水素(例えばベンゼン)または乾燥アセト
ン中で行うことができる。有機塩基自体は溶媒
媒体として働きうる。

上記のシクロヘキサジエノンと塩素または臭素と
の反応は、触媒例えば炭素の存在下に、そして

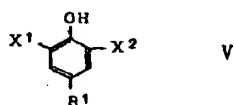
反応混合物を入工光管で照射して行うことができる。これら条件が使用される場合には、この反応は好ましくは0℃で行われ、そして四塩化炭素が好ましい溶媒媒体である。この方法は塩素が使用される場合に特に有用である。

触媒なしの場合には、このシクロヘキサノンと塩素または臭素との反応は好ましくは10°~20℃で行われそしてクロロホルムが好ましい溶媒媒体である。これら条件下では臭素が好ましい。

(2) 式中X¹およびX²が同一でありかつ各々が塩素または臭素原子を表わしそしてR²がアルキル基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、一般式



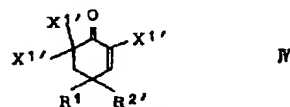
(式中R¹およびR²は前記定義のとおりである)のシクロヘキサノンと塩素または臭素との、有機溶媒例えばアルカン酸好ましくは酢酸中での



(式中X¹, X²およびR¹は前記定義のとおりである)のフェノールに対する0°~50℃、好ましくは10°~20℃の温度におけるそして場合により不活性溶媒の存在下における(しかし好ましくは反应用溶媒として働くアルコールの過剰の存在下における)反応。塩素または臭素の代りにハロゲン化剤例えばN-プロモスクシミド、N-クロロスクシミド、ジオキサン臭素コンプレックス、ピリジニウムヒドロブロミドパーブロミドまたはピロリドンヒドロトリブロミドを使用することができる。

(4) 式中R²がヒドロキシ基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、一般式Vの化合物の発煙硝酸(比重1.51)との不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばジクロロメタン中での0°~30℃好ましくは5°~20℃の温度における例えば半時間の処理およびそれに続くこの

10°~50℃好ましくは20°~30℃の温度における反応、および得られる一般式

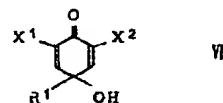


(式中記号X¹は同一でありそしてX¹は塩素または臭素原子を表わしそしてR¹およびR²は前記定義のとおりである)の生成物の(環結合剤として作用する)液体有機塩基好ましくはコリジンでの高温例えば100~105℃における処理。この反応は場合により溶媒媒体例えば炭化水素(例えばベンゼン)または無水アセトン中で行うことができる。有機塩基それ自体が溶媒媒体として働きうる。

この方法は特にX¹およびX²が臭素原子を表わしている一般式Iの化合物の製造に相当である。

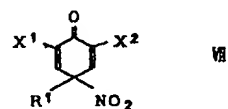
(3) 式中R²がアルコキシ基を表わしている一般式Iの化合物の場合においては、アルコールR²'OH(式中R²は前記定義のとおりである)および塩素または臭素の一般式

反応混合物の好ましくはその沸点における例えば3/4~1時間の加熱。それにより一般式I内のそして一般式



(式中X¹, X²およびR¹は前記定義のとおりである)の化合物が得られる。

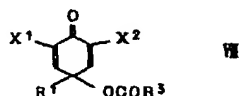
あるいはまた、一般式Vの化合物を氷酢酸中で0~10℃で発煙硝酸(比重1.42)で処理し、そして得られる一般式



(式中X¹, X²およびR¹は前記定義のとおりである)の中間生成物を不活性炭化水素溶媒(好ましくはベンゼン)中で好ましくはその溶液の沸点に加熱して一般式VIIの化合物を得ることができる。

場合により、前記の相互に代替しうる二法に

対しては、次いで一般式Ⅳの化合物を更にアルカン酸クロリド R^3COCl またはアルカン酸無水物 $(R^3CO)_2O$ (式中 R^3 は前記定義のとおりである) と塩基例えばナトリウムアルカノエート (例えば酢酸ナトリウム) または有機塩基例えばトリエチルアミンまたは好ましくはピリジンの存在下に反応させて、一般式Ⅰ内のそして一般式



(式中 X^1, X^2, R^1 および R^3 は前記定義のとおりである) の化合物を得る。この反応は場合により溶媒媒体例えば炭化水素 (例えばベンゼン) または乾燥アセトン中で行うことができる。有機塩基自体は溶媒媒体として働きうる。

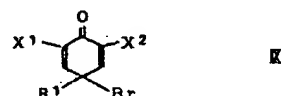
(d) 式中 R^2 がアルカノイルオキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合においては、一般式Ⅴの化合物のテトラアルカン酸鉛 $Pb(OCOR^3)_4$ とのアルカン酸 R^3COOH (式中 R^3 は前記定義のとおりである) 中または不活性有機溶媒例えばペ

キシである一般式Ⅰの化合物を得るための) 反応。この反応は場合により溶媒媒体例えば炭化水素 (例えばベンゼン) または乾燥アセトン中に行うことができる。有機塩基自体は溶媒媒体として作用しうる。

(e) 式中 R^2 がアルコキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合における一般式Ⅴのフェノール (式中 X^1, X^2 および R^1 は前記定義のとおりである) のアルコール $R^2'OH$ (式中 R^2' は前記定義のとおりである) の存在下における分割型または非分割型セル中における高電圧過電圧を有する不活性陽極例えば白金、白金めつきチタニウムまたは炭素を使用する陽極酸化。場合により過剰のアルコールでもよいがしかし好ましくは不活性極性溶媒例えば少くとも 10 重 v/v のアルコールを含有するアセトニトリルである分割型セルの場合の陽極液または非分割型セルの場合の電解液は、反応媒体に可溶性の不活性無機酸塩好ましくは過塩素酸リチウムまたは過塩素酸ナトリウムを含有すべきである。非分割

ンゼン中での (一般式Ⅴの化合物を得るための) 反応。

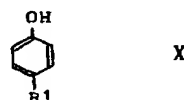
(f) 式中 R^2 がヒドロキシ基を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合においては、重金属塩好ましくは銀塩例えば硝酸銀の不活性水混和性有機溶媒好ましくはジオキサンおよび水中における一般式



(式中 X^1, X^2 および R^1 は前記定義のとおりである) のシクロヘキサジエノンとの $0^\circ \sim 100^\circ C$ 好ましくは $10^\circ \sim 20^\circ C$ の温度における反応、および場合によりそれが続く移られた一般式Ⅳの生成物のアルカン酸クロリド R^3COCl またはアルカン酸無水物 $(R^3CO)_2O$ (式中 R^3 は前記定義のとおりである) との塩基例えばナトリウムアルカノエート (例えば酢酸ナトリウム) または有機塩基例えばトリエチルアミンまたは好ましくはピリジンの存在下における (R^2 がアルカノイルオ

キシセルにおいては、陰極は低水素過電圧の不活性物質例えば白金でありうる。分割型セルにおいては、陰極および陰極液の性質は、それらが不活性であり且つ低抵抗性のものであるという以外は重要ではない。電流密度は 1 ~ 100 mA/cm² の間でありうる。またはこの反応は制御された電位例えば水銀/塩化第一水銀/塩化カリ/過塩素酸カリ/Q/セル過塩素酸ナトリウム-アセトナイトライト電極に対して 0.7 ~ 1.3 ボルトの間においてそして 0.01 ~ 1.0 M の一般式Ⅴのフェノール初期濃度を使用して実施することができる。

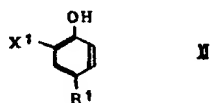
(f)(i) 式中 X^1, X^2 および R^2 がそれぞれ塩素原子を表わしている一般式Ⅰの化合物の場合には、一般式



(式中 R^1 は前記定義のとおりである) のフェノールと 3 当量以上の塩素との不活性有機溶媒例

えは塩素化炭化水素例えばジクロロメタン中での0°~50°好ましくは0°~10°の温度における反応。

(II) 式中X²およびR²がそれぞれ塩素原子を挟んでいる一般式Iの化合物の場合における一般式



(式中X¹およびR¹は前記定義のとおりである)のフェノールと2当量の塩素との不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばジクロロメタン中での0°~50°好ましくは0°~10°の温度での反応。

(III) 式中R²が塩素原子を挟んでいる一般式Iの化合物の場合には、一般式Vのフェノールと1当量の塩素との不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばジクロロメタン中における0°~50°好ましくは0°~10°の温度における反応。

場合により、前記の三つの方法に対しては、

応用することによつて製造することができる。

一般式IIの化合物は例えばJ.Org.Chem., 28, 2549(1963)に記載の置換シクロヘキサノンの既知の製造法の応用によつて製造することができる。

一般式Vの化合物(式中R¹, X¹ および X²は前記定義のとおりである)は一般式I(式中X¹, X²およびR¹は前記定義のとおりでありそしてR²は塩素原子を表わす)または一般式II(式中R¹, X¹およびX²は前記定義のとおりである)のシクロヘキサジエノンに水性アルカン酸好ましくは酢酸中で10~100°好ましくは20~55°の温度で亜鉛末を反応させることによつて製造することができる。

一般式Vの化合物(式中R¹は前記定義のとおりでありそしてX¹およびX²は同一であつて各々塩素または臭素原子を表わす)は、一般式Xのフェノール(式中R¹は前記定義のとおりである)を2当量の塩素または臭素と不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばクロロホルム中にお

次いで更に得られた一般式Iの化合物を(a)重金屬塩好ましくは銀塩と不活性水混合性有機溶媒好ましくはジオキサンおよび水中で0°~100°好ましくは10°~20°の温度で反応させそして場合により得られる一般式IIの化合物を更に反応させて本明細書記載の一般式IIIの化合物を生成させるか、または(b)アルコールR²'OH(式中R²'は前記定義のとおりである)と10°~160°の温度好ましくはそしてより便利には反応混合物の還流温度で反応させてR²がアルコキシ基を挟んでいる一般式Iの化合物を得る。この反応は場合により不活性有機溶媒の存在下に実施することができるがしかしこれは反応溶媒として働くアルコールの過剰の存在下に行われるのが好ましい。この方法はR²がメトキシ基を挟んでいる一般式Iの化合物の製造に対して特に適当である。

一般式IIの化合物は、例えばJ.Org.Chem., 28, 2549(1963)に記載の置換シクロヘキサジエノンの製造に対して知られている方法を

けるのではないし反応混合物の還流温度で反応させ、次いで生成した式Iまたは式IIの相当するシクロヘキサジエノンを本明細書にすてに記載のようにして亜鉛末と反応させて一般式Vの化合物を製造することによつて達成することができる。

一般式Vの化合物(式中R¹は本明細書記載のとおりであり、そしてX¹およびX²は異つて一つは塩素原子そして他方は臭素原子を表わす)は一般式Xのフェノール(式中R¹は前記定義のとおりである)を1当量の塩素または臭素と不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばクロロホルム中における0°ないし反応混合物の還流温度で反応させ、次いで中間体の一般式IIのモノハロゲン化フェノールを1当量の他方のハロゲンと不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばクロロホルム中で0°ないし反応混合物の還流温度で反応させることにより製造することができる。次いで必要に応じて相当する生成された式IまたはIIのシクロヘキサジエノンを前記のようにして亜鉛末と反応させて一般式Vの化合

物を製造する。

一般式Ⅱ（式中 X^1 、 X^2 および R^1 は前記定義のとおりである）の化合物は、 R^2 が塩素原子を挟んでいる一般式Ⅰの化合物の製造に対する本明細書記載の方法の応用によつて製造することができるが、特に適応させるためにはそこに使用されている不活性有機溶媒を氷酢酸で置換すればよい。

一般式Ⅲの化合物は既知の方法の応用により製造することができる。本明細書に使用されている場合の「既知の方法」なる表現は、本明細書にすでに使用されている方法または化学文献に記載されている方法を意味している。

一般式Ⅳの化合物は、一般式Ⅲ（式中 R^1 は前記定義のとおりである）のフェノールとノ当量の塩素または臭素とを不活性有機溶媒例えば塩素化炭化水素例えばクロロホルム中で 0° ないし反応混合物の沸点温度で反応させることによつて製造しうる。

X^1 、 X^2 および R^1 が前記定義のとおりでありそ

して2,4,6-トリブromo- α -メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンと2,4,6-トリブromo- α -第三級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン以外の式Ⅲの化合物はこれまでに文献に開示されていない新規な化合物である。本発明によれば、 X^1 、 X^2 および R^1 が前記定義のとおりであるがただし(1) X^1 および X^2 が同一で且つそれぞれが臭素原子を挟んでおり、 R^1 がメチルまたは第三級ブチル基以外のものである一般式Ⅲのシクロヘキサジエン中間体は新規なそして有用な化合物としてその範囲内に包含されている。

当業者には明白なように、一般式Ⅲに記載されている化合物は少くとも1個の不斉中心を有しうるものであり、そしてこの不斉中心は X^1 および X^2 が同一でない場合の式Ⅲの化合物においては、アルキル基 R^1 と臭素とを置換基として有する炭素原子にある。その他の不斉中心は R^1 中に生じうる。周知のように不斉中心の存在は異性化を生じうる。本明細書中で中間体としての一般式Ⅲの化合物の使用または一般式Ⅲの新規な

化合物に關して言及されている場合には、そのような説明は一般式Ⅲの異性体のすべておよびそれらの混合物をも包含しようとするものであることを理解するべきである。

たとえば前述の化合物は以下の参考製法例および製法例により製造されることができる。

製法1

4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノン(9.0g)をクロロホルム(100ml)に溶解し、混合物を攪拌しその油クロロホルム(60ml)に溶解した臭素(12g)を加えた。混合物を16時間劇烈に攪拌して放置し、これを過剰の水の中に注ぎついて飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。ジエチルエーテル(約300ml)を加え、水性層を除去しそして有機相を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させついで蒸発させて油状物を得た。2,4,6-コリジン(150ml)をこの油状物に加え、その混合物を2時間激烈に加熱しついで16時間劇烈に攪拌させた。ついで混合物を水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出物をコリジンがなくなるまで10%塩酸で洗浄しついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた。木炭で処理後残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60

-80℃)から晶出させて2,6-ジブromo-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(6.5g)を得た。融点149-150℃。

上記製法において出発物質として使用された4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノンはJ. Org. Chem. 28, 2549 (1963)にしたがつて製造された。

製法2

2,4,6-トリジン(59.5ml)中における2,6,6-トリブromo-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノン(5.8g)の溶液を1時間100-105℃に加熱した。混合物を濾過し、溶液を2N塩酸(715ml)中に注いだ。ジエチルエーテル(700ml)を加え、そのエーテル層を分離させ、ついて2N塩酸(2×100ml)で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発させて茶色固体を残留させた。エーテル-ヘキサ(2:1)から晶出させて2,6-ジブromo-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.9g)を得た。融点143-145℃。

参考製法1

臭素(445ml)を周囲温度でクロロホルム(4,300ml)中におけるp-クレゾール(432g)の攪拌溶液に滴加した。滴加完了後、混合物をさらに5時間攪拌し、ついて約3,000mlの溶液を蒸発により除去させた。残留溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、ついて水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発させた。残留物を石油エーテル(60-80℃)から晶出させて2,6-ジブromo-p-クレゾール(971g)を得た。融点45-48℃。

参考製法2

塩素(170.4g)をクロロホルム(1200ml)中におけるp-クレゾール(130g)の攪拌溶液中に泡立たせた。滴加完了後混合物を5時間周囲温度で攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、ついて水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、蒸発乾燥させた。残留物を蒸留して2,6-ジクロロ-p-クレゾール(159.3g)を得た。沸点120-130℃/18mmHg。

上記製法で出発物質として使用された2,6,6-トリブromo-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノンは以下のように製造された。

氷酢酸(60ml)中における臭素(90g)を25℃において氷酢酸(90ml)中における4,4-ジメチルシクロヘキサノン(5.87g)の攪拌溶液に滴加した。滴加完了後、溶液を3時間攪拌し、水中に注ぎ、ついて中和した。混合物をジエチルエーテルで抽出し、抽出液を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発乾燥させた。石油エーテル(融点60-80℃)中における残留物を脱色剤(木炭)の存在下で煮沸した。混合物を濾過し、ついて冷却した。製造された結晶性固体を濾過により集め、ついてヘキサンからの再結晶により2,6,6-トリブromo-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノン(6.18g)を得た。融点48-50℃。

上記製法で出発物質として使用された4,4-ジメチルシクロヘキサノンはJ. Org. Chem. 28, 2549 (1963)にしたがつて製造された。

製法3

過硝酸(比重1.51、17.6ml)を参考製法1に記載のように製造された2,6-ジブromo-p-クレゾール(106.4g)のジクロロメタン(500ml)中における攪拌溶液に滴加し、反応混合物の温度を10℃に保った。滴加完了後混合物を5時間周囲温度で攪拌し、ついて5時間蒸発加熱した。溶液を真空中で除去し、得られた固体をトルエンで磨砕して2,6-ジブromo-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(89.9g)を得た。融点129-131℃。

上記2,6-ジブromo-p-クレゾールを参考製法2に記載のように製造された過剰量の2,6-ジクロロ-p-クレゾールで置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点118-120℃。

製法4

製法3に記載のように製造された2,6-ジブromo-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-

サー 2,5-ジエノン (5.0 g) および酢酸ナトリウム (5 g) の酢酸無水物 (30 ml) 中における溶液を 1 時間 100℃ に加熱した。溶液を水中に注ぎこしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル抽出物を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液そして再び水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させこして蒸発させて黄色固体を得、これをメタノール水溶液から晶出させて 4-アセトキシ-2,6-ジブプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (3.9 g) を得た。融点 117-118℃。

前記 2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを製法 3 に記載のように製造された適当量の 2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンで置き換える以外は同様に操作することにより 4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 82-84℃。

製法 5

同調温度で撹拌し、通過しこしてジエチルエーテルを溶液に加えた。エーテルを水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させこして蒸発乾固させた。残留物をトルエンで磨砕して 2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (0.2 g) を得た。融点 123℃。

上記製法で出発物質として使用された 2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンは後述の実施例 13 のように製造された。

参考製法 3

臭素 (3.52 g) を同調温度で参考製法 1 に記載のように製造された 2,6-ジブプロモ-*p*-クレゾール (5.32 g) の氷酢酸 (50 ml) 中における撹拌溶液に添加した。添加完了後混合物をさらに 2 時間撹拌し、水中に注ぎこして生成する沈殿を濾過により除去した。沈殿をジエチルエーテル-石油エーテル (沸点 60-80℃) から晶出させて 2,4,6-トリブプロモ-4-メチルシク

ロ-2,5-ジエノン (17.74 g) を参考製法 1 に記載のように製造された 2,6-ジブプロモ-*p*-クレゾール (5.32 g) の氷酢酸 (25 ml) 中における撹拌溶液に加えた。反応を薄層クロマトグラフィーにより調べこして出発物質が全く残留しなくなつた時点で混合物を水中に注ぎこしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を水洗し、硫酸ナトリウム上で乾燥させこして蒸発乾固させた。残留物は薄層クロマトグラフィーにより製法 4 に記載のように製造された 4-アセトキシ-2,6-ジブプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンと同じ R_F 値を有することが示された。生成物の赤外スペクトルは 4-アセトキシ-2,6-ジブプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンのそれと一致した。

製法 6

硝酸銀 (2.55 g) をジオキサソ-水 (4:1) 混合物 (500 ml) 中における 2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (2.12 g) の撹拌溶液に加えた。混合物を 15 時

ロヘキサ-2,5-ジエノン (5.43 g) を得た。融点 84-88℃。

製法 7

前記の 2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の 2,4,6-トリブプロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (参考製法 3 に記載のように製造された) に置き換える以外は前記製法 6 と同様にして操作することにより、エーテル抽出物を 2 N 水酸化ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させこしてエーテルを蒸発させた後に 2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 118℃。製法 3 に記載のように製造された 2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンとの混合物において融点降下はなくこして生成物の赤外スペクトルは 2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンのそれと一致した。

以下に本発明による新規化合物の製法を参考例および実施例により説明する。

実施例 9

4,4-ジメチルシクロヘキサ-2-エノン (10g) を四塩化炭素 (100 ml) 中に溶解し、これに炭素の結晶を加えた、炭素ガスを溶液に泡立たせ、0℃に48時間保ちついで2個の100ワットランプで照射した。混合物を水中に注ぎ、そして飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、ジエチルエーテルで抽出し、そのエーテル抽出物を水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させついで蒸発させた。2,4,6-コリジン (150 ml) を残留物に加え、混合物を2時間連続加熱しついで16時間周囲温度で放置した。混合物を濾過し、沈殿をジエチルエーテルで洗浄し、その溶液および洗液にさらにジエチルエーテルを加えた。エーテル溶液をコリジンがなくなるまで10多塩度で洗浄しついで水洗し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた。残留物をアセトン-石油エーテル (沸点60-80℃) から晶

出させて2,6-ジクロロ-4,4-ジメチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (4.0g) を得た。融点81-82℃。

融点81-82℃。

実施例 10

臭素 (22 ml) を周囲温度で参考製法1に記載のように製造された2,6-ジブromo-p-クレゾール (106.4g) のメタノール (5320 ml) 中における攪拌溶液に添加した。溶液を12時間放置し、蒸発させて約500 mlにしそして冷却して白色固体を得、これをメタノールから晶出させて2,6-ジブromo-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (22.8g) を得た。融点163-164℃。

実施例 11

酢酸無水物を相当量のプロピオン酸無水物で置き換える以外は製法4に前述したのと同様にして操作することにより2,6-ジブromo-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン (2.6g) が製造された。融点110-112℃。

酢酸無水物を相当量の酪酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブromo-4-ブチルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点89-90℃。

酪酸無水物を相当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブromo-4-イソブチルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点87℃。

実施例 12

2,6-ジブromo-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (5g) (製法3に記載のように製造された)、ピリジン (20 ml) およびヘキサノール (10 ml) の混合物を2時間100℃で加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希硫酸、炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。放置すると残留油状物

が晶出し、これに少量の石油エーテル (沸点60-80℃) を添加しついでアセトン-石油エーテル (沸点60-80℃) の混合物から晶出させて2,6-ジブromo-4-ヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン (3.1g) を得た。融点53℃。

参考例 1

p-クレゾールを相当量の4-エチルフェノールで置き換える以外は参考製法1に前述したのと同様にして操作することにより、残留物の残留物2,6-ジブromo-4-エチルフェノールが得られた。融点86-87℃/0.04mmHg。

p-クレゾールを相当量の4-プロピルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の残留物2,6-ジブromo-4-プロピルフェノールが得られた。沸点122-126℃/0.06mmHg。

p-クレゾールを相当量の4-イソプロピルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の残留物2,6-ジブromo-

4-イソプロピルフェノールが得られた。沸点 $113-116^{\circ}\text{C}/0.15\text{mmHg}$ 。

p-クレゾールを相当量の4-第2級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-第2級ブチルフェノールが得られた。沸点 $128-130^{\circ}\text{C}/0.3\text{mmHg}$ 。

p-クレゾールを相当量の4-第3級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物を少量の冷クロホルムで磨砕後2,6-ジプロモ-4-第3級ブチルフェノールが得られた。融点 $71-72^{\circ}\text{C}$ 。

p-クレゾールを相当量の4-ヘキシルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジプロモ-4-ヘキシルフェノールが得られた。沸点 $160^{\circ}\text{C}/0.05\text{mmHg}$ 。

1当量のみの変素を使用する以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2-プロモ-4-メチルフェノールが得られた。沸点

チルフェノールが得られた。沸点 $86-88^{\circ}\text{C}/0.6\text{mmHg}$ 。

4-第2級ブチルフェノールを相当量の2-プロモ-4-メチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換えそして1当量の塩素を使用する以外は同様に操作することにより2-プロモ-6-クロロ-4-メチルフェノールが得られた。沸点 $78^{\circ}\text{C}/0.08\text{mmHg}$ 。

実施例13

薄層クロマトグラフィーがもはや4-イソプロピルフェノールが反応混合物中に全く存在しないことを示すまで氷浴で冷却しながら塩素をジクロロメタン(200 ml)中における4-イソプロピルフェノール(27.2g)の攪拌溶液に泡立たせた。混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留油状物を蒸留して2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(7.4g)を得た。沸点 $100-110^{\circ}\text{C}/0.25\text{mmHg}$ 。

$104-106^{\circ}\text{C}/17\text{mmHg}$ 。

参考例2

塩素(21.3g)をクロホルム(150 ml)中における4-第2級ブチルフェノール(22.5g)の攪拌溶液中に泡立たせそして放置して温度を蒸発温度に昇温せしめた。添加完了後混合物を2時間同温度で攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を蒸留して2,6-ジクロロ-4-第2級ブチルフェノール(20.2g)を得た。沸点 $87-97^{\circ}\text{C}/0.15\text{mmHg}$ 。

4-第2級ブチルフェノールを相当量の4-第3級ブチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルフェノールが得られた。沸点 $94^{\circ}\text{C}/0.1\text{mmHg}$ 、融点 $42-45^{\circ}\text{C}$ 。

4-第2級ブチルフェノールを相当量の4-エチルフェノールで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-エ

4-イソプロピルフェノールを相当量のp-クレゾールで置き換えそして塩素を反応混合物に3時間泡立たせる以外は同様に操作することにより残留物を石油エーテル(沸点 $60-80^{\circ}\text{C}$)で磨砕し、アセトン-石油エーテル(沸点 $60-80^{\circ}\text{C}$)から晶出させた後に2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 $97-98^{\circ}\text{C}$ 。

4-イソプロピルフェノールを相当量の4-プロピルフェノールで置き換えそして3.5当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより2,4,6-トリクロロ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 $105-110^{\circ}\text{C}/0.07\text{mmHg}$ 。

4-イソプロピルフェノールを参考例1に記載のように製造された2-プロモ-4-メチルフェノールの相当量で置き換えそして塩素2当量を加える以外は同様に操作することにより、残留物を石油エーテル(沸点 $60-80^{\circ}\text{C}$)で磨砕しそしてアセトン-石油エーテル(沸点 $60-80$

じ) から晶出させた後に 2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 103-106°C。

4-イソプロピルフェノールを適當量の 4-第 2 級ブチルフェノールで置き換えそして燃素を 2 時間反応混合物に泡立たせる以外は同様に操作することにより 2,4,6-トリクロロ-4-第 2 級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 121°C/0.3mmHg。

4-イソプロピルフェノールを適當量の 4-ブチルフェノールで置き換えそして 3 当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより 4-ブチル-2,4,6-トリクロロシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 108-112°C/0.1mmHg。

4-イソプロピルフェノールを適當量の 4-第 3 級ブチルフェノールで置き換える以外は同様に操作することにより固体残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で懸砕後 2,4,6-トリクロロ-4-第 3 級ブチルシクロヘキサ-2,5-

ジエノンが得られた。融点 106°C。

4-イソプロピルフェノールを適當量の 2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例 2 に記載のように製造された)で置き換えそして 1 当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより固体残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で懸砕しついでアセトン-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出させた後に 2-ブロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 103-105°C。

4-イソプロピルフェノールを適當量の 2,6-ジブロモ-p-クレゾール(参考製法 1 に記載のように製造された)で置き換えそして 1 当量の塩素を加える以外は類似方法で操作することにより、固体残留物をアセトン-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出後 2,6-ジブロモ-4-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 126°C。

4-イソプロピルフェノールを適當量の 4-

エチルフェノールで置き換えそして 3.5 当量の塩素を加える以外は同様に操作することにより残留物を石油エーテル(沸点 60-80°C)で懸砕し、ついでアセトン-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出させた後に 2,4,6-トリクロロ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 69-70°C。

参考例 3

粉末型鉛(50.33g)を実施例 13 に記載のように製造された 2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(167.7g)の水溶液(450ml)および水(150ml)中における撹拌懸濁液に 16 時間かけて少しずつ加えた。温度を 55°C に昇温せしめそしてこの温度を維持した。添加完了後混合物を 15 時間 80°C 温度で撹拌し、戸過しそして戸液を真空中で蒸発乾固させて黄色油状物を得、ついでこれをジエチルエーテル中に溶解した。エーテルを水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた。

残留物を蒸留して 2,6-ジクロロ-4-イソプロピルフェノール(84.3g)を得た。沸点 87-88°C/0.15mmHg。

2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適當量の 2,4,6-トリクロロ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例 13 に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより 2,6-ジクロロ-4-プロピルフェノールが得られた。沸点 81-81.5°C/0.1mmHg。

実施例 14

2,6-ジブロモ-p-クレゾールを適當量の 2,6-ジブロモ-4-エチルフェノール(参考例 1 に記載のように製造された)で置き換える以外は製法 3 に前述したのと同様に操作することにより 2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 89-91°C。

2,6-ジブロモ-p-クレゾールを適當量の 2,6-ジクロロ-4-エチルフェノール(参考

例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点98-102℃。

2,6-ジブプロモ-D-クレゾールを適当量の2,6-ジブプロモ-4-プロピルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンから晶出後2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点111-112℃。

2,6-ジブプロモ-D-クレゾールを適当量の2,6-ジクロロ-4-プロピルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンから晶出後2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点111-112℃。

2,6-ジブプロモ-D-クレゾールを適当量の

ン-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出後2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(9.42g)を得た。融点99-101℃。

2,6-ジブプロモ-4-イソプロピルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-イソプロピルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点118-119℃。

2,6-ジブプロモ-4-イソプロピルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点124℃。

2,6-ジブプロモ-4-イソプロピルフェノールを適当量の2,6-ジブプロモ-4-第2級ブチ

2-ブプロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりアセトン-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出後2-ブプロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点125-126℃。

実施例15

発酵硝酸(比重1.51、4.4ml)をシクロメタン(125ml)中における2,6-ジブプロモ-4-イソプロピルフェノール(29.39g)(参考例1に記載のように製造された)の希溶液に滴加し、反応混合物の温度を8℃~10℃に保つた。滴加完了後混合物を周囲温度で1時間撹拌した。混合物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄しそして1時間還流加熱した。混合物を周囲温度に冷却しそして飽和炭酸水素ナトリウム水溶液について水で洗浄し、炭酸マグネシウム上で乾燥させそして真空中で蒸発させた。得られた固体をトルエンで磨砕し、トルエ

ルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点103℃。

2,6-ジブプロモ-4-イソプロピルフェノールを適当量の2,6-ジブプロモ-4-第3級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することによりシクロヘキサンで磨砕し、酢酸エチル-石油エーテル(40-60℃)から晶出後2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点127-128℃。

2,6-ジブプロモ-4-イソプロピルフェノールを適当量の2,6-ジクロロ-4-第2級ブチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより四塩化炭素で磨砕後2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ

2.5-ジエノンが製造された。融点 100-101°C。

実施例 16

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の2,6-ジブロモ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例 14 に記載のように製造された）で置き換える以外は前述の製法 4 と同様に操作することによりアセトン-石油エーテル（沸点 60-80°C）から晶出後 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 83-86°C。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例 14 に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60-80°C）から晶出後 4-アセトキシ-2,6-ジ

点 115-116°C。

2,6-ジブロモ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例 15 に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60-80°C）から晶出後 4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 80-82°C。

実施例 17

3-メチルブタノイルクロライド（2.96g）を無水ピリジン（20ml）中 2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（5g）（製法 3 に記載のように製造された）の攪拌溶液に滴加した。発熱反応終了後、混合物を室温で長時間攪拌し、ジエチルエーテル中に注ぎそしてエーテル溶液を2%水酸化ナトリウム水溶液について水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させ

クロロ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 68-70°C。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例 14 に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することにより石油エーテル（沸点 60-80°C）から晶出後 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 91-92°C。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン（実施例 15 に記載のように製造された）で置き換える以外は同様に操作することによりアセトン-石油エーテル（沸点 60-80°C）から晶出後 4-アセトキシ-2,6-ジブロモ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融

た。残留物を石油エーテル（沸点 60-80°C）で溶解しそしてアセトン-石油エーテル（沸点 60-80°C）から晶出させて 2,6-ジブロモ-4-メチル-4-（3-メチルブタノイルオキシ）シクロヘキサ-2,5-ジエノン（2.5g）を得た。融点 102-104°C。

3-メチルブタノイルクロライドを適量量の2-エチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより 2,6-ジブロモ-4-（2-エチルブタノイルオキシ）-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 110-112°C。

3-メチルブタノイルクロライドを適量量の2-メチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより 2,6-ジブロモ-4-メチル-4-（2-メチルブタノイルオキシ）シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点 96-98°C。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の

2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例14に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジクロロ-4-エチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点125-130°C/0.1mmHg。

実施例18

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(製法3に記載のように製造された)、ピリジン(10ml)およびプロピオン酸無水物(10ml)の混合物を100°Cで14時間加熱し、ついで水中に注ぎこしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させこして蒸発乾燥させた。残留物をメタノール水溶液から晶出させて2,6-ジクロロ-4-メチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(3.1g)を得た。融点127-129°C。

傾斜マグネシウム上で乾燥させこして蒸発させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80°C)から晶出させて2,6-ジクロロ-4-イソブチルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.2g)を得た。融点103-105°C。

イソブチルクロライドを適量量のペンタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-メチル-4-ペンタノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点43-45°C。

イソブチルクロライドを適量量の3-メチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点87-89°C。

イソブチルクロライドを適量量のヘプタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより蒸留後2,6-ジクロロ-4-ヘプタノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-

プロピオン酸無水物を適量量の酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより4-ブチルオキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点81-82°C。

プロピオン酸無水物を適量量のヘキサノイルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点41-42°C。

イソブチルクロライド(3.5g)を無水ピリジン(35ml)中における2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(製法3に記載のように製造された)の攪拌溶液に加えた。添加完了後混合物を局所加熱で1時間攪拌し、ジエチルエーテル中に注ぎこしてエーテル溶液を水、2N水酸化ナトリウム水溶液について再び水で洗浄し、

2,5-ジエノンが製造された。沸点120-125°C/0.1mmHg。

イソブチルクロライドを適量量の2-エチルブタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-(2-エチルブタノイルオキシ)-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点98-101°C。

イソブチルクロライドを適量量の4-メチルペンタノイルクロライドで置き換える以外は同様に操作することによりメタノール水溶液から晶出後2,6-ジクロロ-4-メチル-4-(4-メチルペンタノイルオキシ)-シクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点58-60°C。

実施例20

2,6-ジブromo-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5.92g)(実施例14に記載のように製造された)、ピリジン(10ml)およびプロピオン酸無水物(10.3

ml)の混合物を100℃で1½時間加熱し、ついで水中に注ぎこしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させこして蒸発乾固させた。残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出させて2,6-ジブromo-4-エチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.85g)を得た。融点55-57℃。

プロピオン酸無水物を適当量の酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブromo-4-ブチリルオキシ-4-エチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点58-61℃。

プロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブromo-4-エチル-4-イソブチリルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点80-83℃。

プロピオン酸無水物を適当量のヘキサノ酸無

ルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点120-125℃/0.05mmHg。

プロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-イソブチリルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点140-146℃/0.05mmHg、融点35-39℃。

プロピオン酸無水物を適当量のヘキサノ酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヘキサノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点118℃/0.05mmHg。

実施例22

2,6-ジブromo-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.8g)(実施例14に記載のように製造された)、ピリジン(13.6ml)およびプロピオン酸無水物(13.6ml)の混合物を100℃で1½時間加熱し、ついで水中に注ぎこしてジエチルエーテルで抽出し

水物で置き換える以外は同様に操作することにより残留物2,6-ジブromo-4-エチル-4-ヘキサノイルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点150-155℃/0.1mmHg。

実施例21

2,6-ジクロロ-4-エチル-4-ヒドロキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(5g)(実施例14に記載のように製造された)、ピリジン(10ml)およびプロピオン酸無水物(10ml)の混合物を100℃で1½時間加熱し、ついで水中に注ぎこしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させこして蒸発乾固させた。残留油状物を蒸留して2,6-ジクロロ-4-エチル-4-プロピオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.9g)を得た。沸点115-120℃/0.05mmHg。

プロピオン酸無水物を適当量の酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-エチ

ルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。沸点120-125℃/0.05mmHg。

プロピオン酸無水物を適当量の酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブromo-4-ブチリルオキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが製造された。融点50-51℃。

プロピオン酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様に操作することにより2,6-ジブromo-4-イソブチリルオキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点74-75℃。

2,6-ジブromo-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブromo-4-ヒドロキシ-4-イソブ

ロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブプロモ-4-イソブピル-4-プロビオニルオキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点49-50℃。

2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えそしてその混合物を70℃で11時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジブプロモ-4-プロビオニルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点109-110℃。

2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例

15に記載のように製造された)で置き換えそしてその混合物を70℃で24時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-プロビオニルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点100-102℃。

2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えそしてその混合物を100℃で1時間加熱する以外は同様にして操作することにより2,6-ジブプロモ-4-プロビオニルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点66-68℃。

実施例23

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(9.95g)(実施例14に記載のように製造された)、ピリ

ジン(30 ml)および酢酸無水物(30 ml)の混合物を70℃で24時間加熱した。溶液を真空中で蒸発乾固させそして残留物をジエチルエーテルに溶解した。エーテルを水、希塩酸、飽和炭酸ナトリウム水溶液および再び水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(60-80℃)から晶出させて4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(6.5g)を得た。融点70-71℃。

酢酸無水物を適当量のイソ酪酸無水物で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留物2,6-ジクロロ-4-イソブチルオキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点128-130℃/0.1mmHg。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以

外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-2,6-ジブプロモ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点107.5-108.5℃。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点104-107℃。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロビルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブプロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えそして混合物を100℃で1時間加熱する以外は同様にして操作することにより4-アセトキシ-

2,6-ジブロモ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点102-104℃。

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2-ブロモ-6-クロロ-4-ヒドロキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例14に記載のように製造された)で置き換えそしてその混合物を100℃で2時間加熱する以外は同様に操作することによりアセトン-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出後4-アセトキシ-2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点85-88℃。

実施例24

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.86g)(実施例15に記載のように製造された)、臨酸無水物(5ml)およびピリジン(12ml)の混合物を70℃で24時間加熱し、ついで真空中に

おいて蒸発乾固させた。残留物をジエチルエーテル中に溶解し、エーテルを水、希塩酸、飽和炭酸ナトリウム水溶液および再び水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-ブチリルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.9g)を得た。融点84-85℃。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様に操作することにより残留物の蒸留後4-ブチリルオキシ-2,6-ジクロロ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点130-135℃/0.2mmHg。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第

2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えそしてその混合物を100℃で1時間加熱する以外は同様に操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-ブチリルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点225℃/0.1mmHg。

実施例25

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(8.62g)(実施例15に記載のように製造された)、イソ臨酸無水物(30ml)およびピリジン(30ml)の混合物を100℃で1½時間加熱し、水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を蒸留しそして石油エーテル(沸点40-60℃)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-イソブチルオキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノ

ン(7.18g)を得た。融点42-44℃、沸点137-140℃/0.03mmHg。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えそしてその混合物を70℃で24時間加熱する以外は同様に操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジクロロ-4-イソブチリルオキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点138-140℃/0.1mmHg。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えそしてその混合物を70℃で24時間加熱する以外は同様に操作することにより残留物を石油エーテル(沸点40-60℃)から晶出させた後

2,6-ジブロモ-4-イソブチルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点79℃。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換えそしてその混合物を70℃で24時間加熱する以外は同様にして操作することにより残留物をアセトン-石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出させた後2,6-ジクロロ-4-イソブチルオキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点58-61℃。

2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の2,6-ジブロモ-4-ヒドロキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例15に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物

の蒸留後2,6-ジブロモ-4-イソブチルオキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点200-205℃/0.1mmHg。
実施例26

2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(2.53g)(実施例15に記載のように製造された)、ピリジン(12ml)および3-メチルブタン酸無水物(8.4g)の混合物を70℃で24時間加熱し、ついで水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を希硫酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80℃)で溶解し、濾過しそして母液を蒸発乾固させついで蒸留して2,6-ジクロロ-4-(3-メチルブタノイルオキシ)-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(1.55g)を得た。沸点126-131℃/0.4mmHg。

実施例27

無水メタノール(200ml)中における2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノール(14.7g)(参考例1に記載のように製造された)およびN-ブロモスクシンイミド(17.8g)の混合物を15時間加熱し、水中に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発乾固させた。残留物を石油エーテル(沸点60-80℃)から晶出させて2,6-ジブロモ-4-イソプロピル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(4.1g)を得た。融点115-117℃。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジブロモ-4-エチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点74.5-75℃。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノ-

ールを適量量の2,6-ジブロモ-4-プロピルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより、残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-プロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点130℃/0.1mmHg。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジブロモ-4-第2級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-第2級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点100℃/0.05mmHg。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジブロモ-4-第3級ブチルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-第3級ブチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点120℃/0.1mmHg。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジブロモ-4-ヘキシルフェノール(参考例1に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより残留物の蒸留後2,6-ジブロモ-4-ヘキシル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点120-124℃/0.2mmHg。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジクロロ-p-クレゾール(参考製法2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりメタノールからの晶出發2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点162-163℃。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジクロロ-4-エチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-エチル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。

計のピロリドン三臭化水素酸塩で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点158-160℃。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2-ブロモ-6-クロロ-4-メチルフェノール(参考例2に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2-ブロモ-6-クロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点154-158℃。

実施例28

実施例13に記載のように製造された2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(0.5g)のメタノール(15ml)中における溶液を15時間遊離下で加熱した。混合物を水中に注ぎ、得られた固体を濾過により除去しついでデシケーター中で乾燥させて2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(0.3g)を得た。融点

融点82-83℃。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジクロロ-4-イソプロピルフェノール(参考例3に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジクロロ-4-イソプロピル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点94-96℃。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジブロモ-p-クレゾール(参考製法1に記載のように製造された)で置き換えそしてN-ブロモスクシンイミドを適量量のN-クロロスクシンイミドで置き換える以外は同様にして操作することにより2,6-ジブロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点159℃。

2,6-ジブロモ-4-イソプロピルフェノールを適量量の2,6-ジブロモ-p-クレゾール(参考製法1に記載のように製造された)で置き換えそしてN-ブロモスクシンイミドを適量

157-160℃。実施例27に記載のように製造された2,6-ジクロロ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンとの混合物において融点の降下は全くなかった。

メタノールを適量量のエタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついで硫酸マグネシウム上で乾燥させそして蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-エトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点63℃。

2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適量量の2,4,6-トリクロロ-4-イソプロピルシクロヘキサ-2,5-ジエノン(実施例13に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついでエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させ、残留物を石油エーテル(沸点60-80℃)で溶解した後に2,6-ジクロロ-4-イ

ジプロピル-4-メトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノン(1.3g)が得られた。融点 93-94°C。

メタノールを適当量のイソプロパノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出しついでエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させついで蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-イソプロボキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 48-50°C、沸点 60-70°C/0.08 mmHg。

メタノールを適当量のブタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、ついでエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液そして水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた後に4-ブトキシ-2,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 35-39°C、沸点 87-95°C/0.08 mmHg。

2,5-ジエノン(実施例13に記載のように製造された)で置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させ、ついでアセトン-石油エーテル(沸点 60-80°C)から晶出させた後に2-ブプロモ-6-クロロ-4-エトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 82-84°C。

メタノールを適当量のヘキサノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させて油状物を得、これを170°Cで蒸留してヘキサノールを除去し、残留物を蒸留した後2,6-ジクロロ-4-ヘキシルオキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを得た。沸点 144°C/0.2 mmHg。

メタノールを適当量のイソプロパノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-イソブトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。融点 50-57°C、沸点 75-80°C/0.06 mmHg。

メタノールを適当量の第2級ブタノールで置き換える以外は同様にして操作することによりジエチルエーテルで水から抽出し、そのエーテルを2N水酸化ナトリウム水溶液ついで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させそして蒸発させた後に2,6-ジクロロ-4-メチル-4-第2級ブトキシシクロヘキサ-2,5-ジエノンが得られた。沸点 70°C/0.04 mmHg。

メタノールを適当量のエタノールで置き換えるそして2,4,6-トリクロロ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを適当量の2-ブプロモ-4,6-ジクロロ-4-メチルシクロヘキサ-

実施例29

参考製法1に記載のように製造された2,6-ジブプロモ-*p*-クレゾール(2.51g)のアセトニトリル(50 ml)およびメタノール(50 ml)中における溶液に過塩素酸ナトリウム1水化物(42.16 g)を含有させ、これを平滑な白金陽極を使用し分細型セルの陰極室において電解しそしてアセトニトリルおよびメタノール中における過塩素酸ナトリウム1水化物の陰極液中において平滑な白金陰極を含有する陰極室からイオン交換膜により分離させた。各電極面積は20 cm²でありそして2電子反応をなすに必要とされる理論電荷の186 mgが通過するまで500 mAの電流が通された。陽極電解液を水で希釈しそして有機溶剤を真空中において蒸発させた。沈殿を濾過により除去し、水洗しそしてメタノールから晶出させて2,6-ジブプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンを得た。融点 154-156°C。

生成物の赤外スペクトルは実施例10に記載の

よりに製造された2.6-ジプロモ-4-メトキシ-4-メチルシクロヘキサ-2,5-ジエノンのそれと一致した。

特許出願人 メイ・アンド・ベーカー・リミテッド

代 理 人 弁 理 士 山 下 白

特開昭51-105038(4)

6. 添付書類の目録

明 細 書	/ 通
上 申 書 (優先権主張宣言)	/ 通
委任状及びその訳文	各 / 通
優先権主張の爲の第1国出願証明書 (但し 原明細書添付) 及びその訳文 / 件	各 / 通
願 書 副 本	通 退完 / 通

7. 前記以外の発明者

住 所 イギリス国エセックス州ホーンチャーチ、エマー
ソンパーク、ブルックサイド / の著

氏 名 エドガー・ウィリアム・バーネル